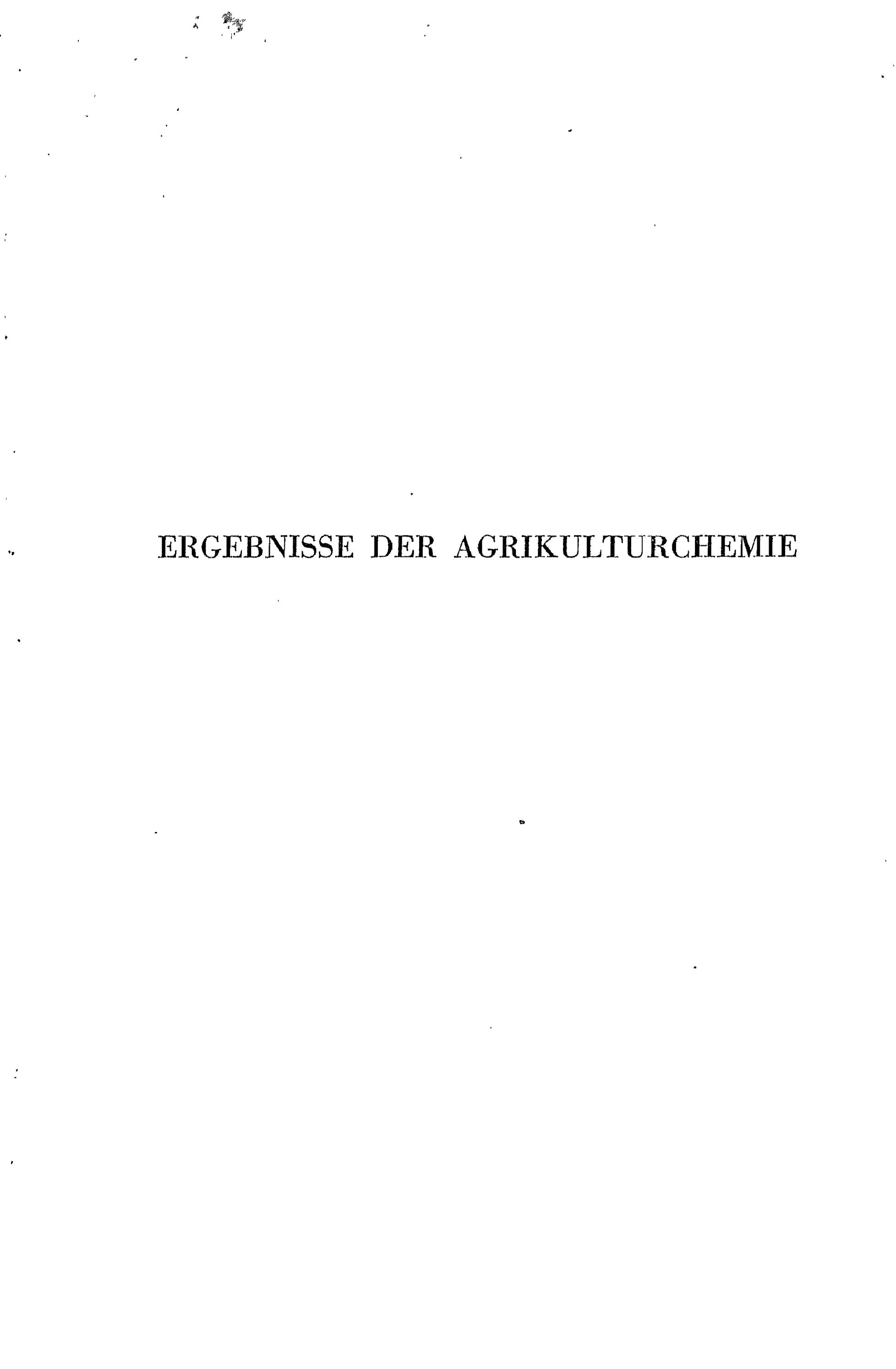


ERGEBNISSE DER AGRIKULTURCHEMIE

ERGEBNISSE DER AGRIKULTURCHEMIE

VORTRÄGE

DER FACHGRUPPE LANDWIRTSCHAFTS-CHEMIE

AUF DER 48. HAUPTVERSAMMLUNG DES

VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER

IN KÖNIGSBERG VOM 2. BIS 7. JULI 1935

HERAUSGEGEBEN VON

DR. F. ALTEN

UND

PROF. DR. M. TRÉNEL

IV. BAND 1935

MIT 87 TABELLEN UND 40 ABBILDUNGEN



1936

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

Printed in Germany

Druck: Märkische Druckanstalt G. m. b. H., Berlin N 65

INHALT

Der Aufbau der pflanzlichen Zellwand und seine physiologische Bedeutung.

Von Prof. Dr. NOACK.

Wenn ich mir gestatte, Ihnen einiges über den Stand der Zellwandforschung mitzuteilen, so geschieht dies in dem Gefühl, daß der Chemiker nur schwer einen Überblick über dieses Gebiet erhalten kann, andrerseits die Physiologie auf dem Wege ist, das Gefüge der Zellwand in die Vorgänge des Stoffwechsels mit einzubeziehen und damit auch der Agrikulturchemie eine Erweiterung ihrer Basis zu verschaffen. Tausende von Zellwänden sind es, die organische und anorganische Nährstoffe in der Pflanze zu durchwandern haben, und selbst, wenn man das im ganzen mehr angezweifelte als anerkannte Vorhandensein von zellwanddurchsetzenden Plasmabrücken annimmt, so sind diese unter allen Umständen so klein, daß ihre räumliche Beziehung zur Zellwand mit ihren Struktureigentümlichkeiten nicht ohne Bedeutung sein kann. Darüber hinaus müssen wir die Abhängigkeit der Wandausbildung von der Ernährung wie auch manche wichtige Fälle parasitärer Einwirkung aus dem feineren Wandgefüge heraus verstehen lernen.

Die weiteste Definition der Zellwand unter den hier interessierenden Gesichtspunkten hat uns *Wiegner* gegeben, der in seiner Systematik der adsorbierenden Komplexe auch die Zellwand berücksichtigt und diese als heterocapillares orientiertes System bezeichnet, das als solches alle Eigenschaften eines umtauschfähigen Körpers besitzen muß.

Schon 1848 stellte *Kindt* fest, daß die Wand der Baumwollfaser optisch anisotrop ist. Der erste Forscher, der die Heterogenität der Zellwand erkannte, war *Nägeli;* er fand, daß die Fasern quellbar sind, ohne im gequollenen Zustand die Doppelbrechung zu verlieren. So kam *Nägeli* 1858 zu seiner berühmten, ihrer Zeit weit vorauseilenden Micellartheorie, indem er den sich aus der Anisotropie ergebenden kristallinen Charakter der Cellulosewand mit deren Heterogenität verband und die Zellwand als einen polykristallinen Körper betrachtete, der aus submikroskopischen Einzelkristalliten, den Micellen, zusammengesetzt ist. Auch machte *Nägeli* schon genauere Aussagen über die Form der Micellen, da er den Hauptbrechungsindex mehr oder weniger parallel zur Faserachse gerichtet fand und die Faser ihre Hauptfestigkeit in der Längsrichtung besitzt. Er nahm daher eine Längsstreckung der Micellen parallel zur Faserachse an.

Die aus optischem Verhalten und Quellbarkeit abgeleitete Folgerung der Heterogenität ist jedoch damit nicht eindeutig bewiesen, da auch gut ausgebildete Kristalle, wie z. B. das Hämoglobin, also homogene Körper, quellbar sein können. Freilich nahm *Nägeli* auch für diese Micellarstruktur Quellbarkeit in Anspruch; jedoch zeigte *Katz* (1924), daß hier lediglich ein unregelmäßiges Kristallgitter trotz äußerer ebener Begrenzungsflächen vorliegt.

Es ist nun das Verdienst von *Ambronn* (1916) und weiterhin von *Frey*, *Möhring* u. a., den micellaren Bau der Zellwand im wesentlichen bewiesen zu haben. Der Ausgangspunkt war die Theorie des Mischkörpers von *Wiener:* Sind z. B. in eine isotrope Substanz ebenfalls isotrope Stäbchen von anderen Brechungsexponenten eingelagert, so zeigt das ganze doch Doppelbrechung, wenn die Stäbchen orientiert gelagert sind und die gesamten Dimensionen relativ zur Wellenlänge klein sind. Sind die Stäbchen selbst anisotrop, so kommt es zu einer Überlagerung von zwei Doppelbrechungsgrößen, der „Eigendoppelbrechung" der Stäbchen und der „Formdoppelbrechung" durch deren Orientierung. Dieser zweite Fall ist nun in der Zellwand tatsächlich gegeben. Wird diese nämlich successiv mit Flüssigkeiten von steigendem Brechungsexponenten imbibiert, so geht die Doppelbrechungskurve durch ein Minimum, und zwar derart, daß dieses nicht auf der Linie des Nullwerts liegt. Das Minimum wird erreicht, wenn der Brechungsexponent der Imbibitionsflüssigkeit mit dem der Stäbchen übereinstimmt. Somit besteht die Zellwand aus anisotropen, längs der Faser gerichteten Cellulosekristalliten, zwischen denen sich die Imbibitionsflüssigkeit einlagert, ohne in die Kristallite selbst einzudringen. Damit ist im Grundsatz der Bau der Cellulosewand festgestellt.

An diesem Punkt treffen sich physikalische und chemische Betrachtung unter Mitwirkung der Röntgenspektrographie. Es ist zwar noch nicht gelungen, die Kristallite der Cellulose in Beziehung zur Größe des Gesamtmoleküls zu setzen, wohl aber läßt sich einiges über die Zahl der Glucosemoleküle im kristallographischen Elementarkörper aussagen. Nach *Meyer* und *Mark* (1928) befinden sich in diesem vier Cellobiosereste derart, daß sie nicht unter sich verbunden sind, sondern Teile langer Moleküle darstellen, die sich fadenförmig durch zahlreiche Elementarkörper erstrecken.

Noch unklar sind die Größenverhältnisse im Kristallit: dies beruht zum Teil auf der Unsicherheit unserer Kenntnis von der Molekülgröße der Cellulose, teils darauf, daß nach *Staudinger* die Röntgenspektrographie über die Länge des Kristallits nichts aus-

zusagen vermag. Die Kettenlänge des Moleküls wird von den verschiedenen Untersuchern je nach der angewandten Methode verschieden angegeben. *Haworth* (1932) vertritt auf dem Boden feinster präparativer Methodik eine Kettenlänge von 100—200 Glucosemolekülen (MG = 20 000—40 000); zu einem ähnlichen Wert gelangte *Stamm* (1930) mit der Ultrazentrifuge, während *Staudinger* auf Grund von Viscositätsmessungen in Celluloselösungen zu drei- bis vierfach höheren Zahlen gelangt. Fest steht auf alle Fälle, daß die Cellulose ein fadenförmiges Makromolekül darstellt, dessen Längsachse mit der Kristallitachse zusammenfällt. Damit rücken die greifbaren Eigenschaften der Zellwand, namentlich die Festigkeitswerte, in innige Beziehung zu den molekularen Verhältnissen. In dieser Richtung ist auch die Feststellung *Staudingers* von Bedeutung, wonach das Cellulosemolekül trotz seiner Länge große Starrheit besitzt. Er schließt dies aus der außerordentlichen Viscosität verdünnter Celluloselösungen, in denen sich nach seinen Befunden keine Micellen, sondern einzelne Moleküle mit einem ihrer Länge entsprechenden hohen Wirkungsbereich befinden.

Wenn somit die Cellulose das Grundskelett der pflanzlichen Membran darstellt, so bildet sie doch nicht deren einzigen Bestandteil. In der Zone der Kristallite, aber auch von diesen räumlich getrennt, nämlich in der Mittellamelle zwischen zwei Zellwänden, finden wir vor allem die Pektinstoffe. Hier handelt es sich, wie *Ehrlich* zeigte, um sehr leicht zersetzliche Polysaccharide besonderer Art von hohem Quellungsvermögen, die neben dem eigentlichen Polysaccharid Araban eine eigenartige Säure als Grundsubstanz enthalten, die Pektinsäure. In dieser sind nach der Annahme *Ehrlichs* vier Galakturonsäuren durch ihre endständigen Aldehydgruppen ringförmig verbunden; ferner sollen je zwei Methylester- und Acetylgruppen und je ein Molekül Arabinose und Galaktose mit diesem Ring verknüpft und die beiden nicht veresterten Carboxylgruppen mit Calcium und Magnesium abgesättigt sein. Über die Struktur pektinreicher Schichten gibt wiederum das Polarisationsmikroskop einige Auskunft. Die Mittellamelle erweist sich als optisch isotrop, während nach *van Iterson* eingetrocknete Pektingele Anisotropie zeigen. Somit dürften auch hier Molekülaggregate in Kristallitform vorliegen, die im genuinen, gequollenen Zustand jedoch nicht gerichtet sind und daher statistische Isotropie ergeben.

Dieselbe Lagebeziehung zur Cellulose zeigen die Hemicellulosen, von denen hier abgesehen sei, und auch das Lignin.

Die Kenntnis dieser Substanz ist in den letzten Jahren besonders durch die Arbeiten *Freudenbergs* am Fichtenholzlignin wesentlich gefördert worden. Dieses enthält nach *Freudenberg* als wesentlichen Bestandteil aromatische Bausteine, während *Hilpert* das Lignin des Buchenholzes von den Kohlehydraten ableitet. *Freudenberg* konnte beim Lignin des Fichtenholzes ein topographisches Verständnis dadurch gewinnen, daß er, entsprechend den Verhältnissen bei der Cellulose, das Einzelmolekül als morphologisches Glied für das Ligningefüge der Zellwand verwandte, wenn auch ebenso wie bei der Cellulose noch keine genauen Aussagen über die Molekülgröße gemacht werden können. Denn auch das Fichtenholzlignin ist polymer, aber im Gegensatz zur Cellulose zugleich heteropolymer, indem es nach der Auffassung *Freudenbergs* mehrere, und zwar vier Bausteine derselben Oxydationsstufe enthält, nämlich die Brenzkatechinderivate des Glycerins, des α- und β-Oxypropionaldehyds und des Acetylcarbinols. Diese Körper sind im Lignin kondensiert und teils mit Formaldehyd acetalisiert, teils methyliert, wie sich u. a. aus der Menge des abspaltbaren Formaldehyds und aus Zahl und Verhalten der vorhandenen Methoxylgruppen ergibt. Letzten Endes betrachtet *Freudenberg* die Ligninbildung als eine „wahllose Selbstkondensation", die sich beliebig oft wiederholen kann und die auch die Entstehung der Sekundärlignine durch fortgesetzte Kondensation im postmortalen Zustand verständlich macht. Diese Auffassung konnte er neuerdings durch Modellversuche an polymerisiertem Coniferylalkohol stützen, dessen Verhalten mit Lignin weitgehende Übereinstimmung zeigt und der sich von diesem nur in der geringeren Oxydationsstufe und im Vorhandensein freier phenolischer Hydroxylgruppen unterscheidet. Damit wäre auch eine unmittelbare Kausalbeziehung zu dem im Cambialsaft reichlich vorhandenen Coniferin, dem Glucosid des Coniferylalkohols, geschaffen. Dieses fand *Priestley* (1933) bemerkenswerterweise auch in Zellen, deren Wände sich im Stadium der Verholzung befinden.

Mit diesen Befunden steht nun die Topographie des Ligningerüstes der Wand in guter Übereinstimmung. Die Kondensation der von *Freudenberg* angenommenen Ligninbausteine muß infolge der Struktur der Liganden im Gegensatz zur Cellulose dreidimensional vor sich gehen. Dementsprechend kann im Ligningerüst der Zellwand keine Schichtung wahrgenommen werden. Somit muß das Lignin als eine das Cellulosesystem durchsetzende Kittsubstanz aufgefaßt werden, was *Freudenberg* wiederum mit Hilfe der Polarisationsoptik bestätigen konnte. Ein von Cellulose befreiter,

jedoch in seinem anatomischen Gefüge völlig intakter Holzquerschnitt zeigt keine Eigendoppelbrechung mehr, wohl aber Formdoppelbrechung; d. h. bei Durchtränkung des Schnittes mit Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsindex ergibt sich eine Minimumkurve der Doppelbrechung, die beim Brechungsindex des Lignins durch den Nullpunkt geht. Somit beruht die Doppelbrechung des Ligningerüstes auf regelmäßig angeordneten Lücken, also den Räumen, in denen sich die herausgelösten Cellulosekristallite befanden. Dabei entfallen nach der Berechnung *Freudenbergs* auf jede Lücke Kristallitaggregate von näherungsweise 600 Å in der Dicke. Unterschiede der Doppelbrechung in den einzelnen Schichten der Wand erlauben sogar, einen Schluß auf die verschiedene Neigung der Aggregate zur Faserachse zu ziehen.

Wir erhalten also ein überaus anschauliches Bild von der Struktur der verholzten Zellwand, in der das Lignin ohne chemische Bindung mit der Cellulose ein netzartiges Gerüst, durchsetzt von den Cellulosekristallitaggregaten, darstellt. Da hierbei die molekularen Dimensionen morphologische Wertigkeit besitzen, ist der permutoide Charakter des Lignins erklärt, der zweifellos auch außerhalb der Pflanze, in den Sorptionskomplexen des Humus, eine Rolle spielt. Ferner erfährt hierdurch unsere Kenntnis vom konstruktiven Bau der Zellwand eine Erweiterung in dem Sinn, daß das dem Auge zugängliche Bauprinzip mechanisch wirksamer Systeme bis herab zur Größenordnung der Moleküle konsequent durchgeführt ist: Biegungsfestigkeit verleihende Zellen sind längsgestreckt und repräsentieren in ihrer Gruppierung nach *Schwendener* bei krautigen Organen ein T-Trägersystem. Nach *Rasdonsky* (1928) ist jedoch auch der Verband dieser Faserzellen mit der Grundmasse der benachbarten Zellen von Bedeutung und gemäß dem Prinzip des Eisenbetonbaues zu werten. Dasselbe wiederholt sich nun in der Zellwand selbst. Einmal sind die Cellulosemoleküle in der Richtung der maximalen Beanspruchung der Zellwand orientiert und zu ebenso gerichteten Micellen und Micellgruppen zusammengefaßt; zum zweiten ergibt die leichte Neigung der Kristallitachsen zur Faserachse eine spiralige Anordnung und damit eine zugfestigkeitserhöhende Seilstruktur, die noch dadurch verstärkt wird, daß die Neigung der Kristallitachsen schichtenweise verschieden ist und zu einer Art Sperrsystem führt; zum dritten liegt im besonderen bei den verholzten Zellwänden ein Verbundsystem vor, derart, daß die Cellulosemicellen wie die Eisenstäbe im Eisenbetonbau die Zugfestigkeit gewährleisten, die durch die Druckfestigkeit der nicht orientierten Grundmasse, des

Lignins, ergänzt wird. So sehen wir in der Tat, daß ein bevorzugt auf Druck beanspruchter Holzteil, nämlich die untere Längshälfte eines Seitenasts, bedeutend ligninreicher ist als dessen obere Hälfte.

Diese Lagebeziehung des Lignins zur Cellulose erklärt auch zwanglos die Tatsache, daß nur gequetschte oder sonstwie beschädigte Holzzellen die Cellulosereaktion mit Chlorzinkjod geben; es muß eben erst die Oberfläche der Micellreihen vom einbettenden Lignin befreit werden.

Die von *Freudenberg* gefolgerte Zusammenfassung von Kristalliten zu Aggregaten kann im Grundsatz mit den schon von *Wiesner* im Mikroskop beobachteten Zerfallstücken von Cellulosewänden in Zusammenhang gebracht werden, die er durch Behandlung mit Säure erhielt und die er Dermatosomen nannte. Interessanterweise reicht deren 0,5 μ betragende Längsausdehnung an die Länge des Cellulosemoleküls heran, wie sie *Staudinger* annimmt. Auch die Dermatosomen ihrerseits sind in Verbände höherer Ordnung zusammengefaßt, in die sogenannten Fibrillen, die sich in der intakten Zellwand durch eine feine spiralige Streifung kenntlich machen und die schon auf mechanischem Wege, auch durch Mahlen im Holländer, isolierbar sind; ihre Längsachse stimmt mit der Micellarachse überein. Diese Fibrillen wurden von *Balls* (1922) in der Baumwollfaser zahlenmäßig erfaßt; er ermittelte die Zahl der Fibrillen zu etwa 2500 und deren Gruppierung zu je etwa 100 in Form von 25 konzentrischen Lamellen.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese hohe Differenzierung der Zellwand noch ein Stück weiter getrieben ist, da manche Beobachtungen für das Vorhandensein noch weiterer Strukturelemente sprechen. So vertritt besonders *Lüdtke* die Existenz eines Fremdhautsystems, das die Fibrillen einhüllen und für die mikroskopisch sichtbare Streifung der Zellwand verantwortlich sein soll. Außerdem glaubt er die Einschaltung kreisringförmiger Querelemente senkrecht zur Faserachse bewiesen zu haben. Die Tatsache, daß manche Fasern bei einer gemischten Behandlung mit Säure und Alkali in scharf abgegrenzte Querstücke zerfallen, spricht wohl für eine weitere Differenzierung, jedoch ist die Diskussion über diesen Fragenkomplex noch nicht geschlossen.

So stellt die Zellwand ein durchaus heterogenes Gebilde dar, deren zahlreiche Grenzflächen in Anbetracht der kleinen Dimensionen für den Stofftransport von Zelle zu Zelle nicht unwesentlich sein können. *Paneth* (1924) errechnete die innere Oberfläche verschiedener Faserwände mit Hilfe der Adsorption vom Methylen-

blau zu 10^4—10^5 cm^2/g. Fraglos ist die Stoffwanderung durch die lebende Zelle in erster Linie von den Permeabilitätsverhältnissen und den Sorptionsvorgängen im Plasma bestimmt; immerhin verdient auch die einfach konstruierte Zellwand unter diesem Gesichtspunkt mehr Beachtung als bisher. So fand *Treadwell* (1934) eine Beziehung zwischen Heterogenität der Zellwand und der Abgabe der Atmungskohlensäure. Er setzt dabei voraus, daß die Austrittsarbeit bei Entfernung der Kohlensäure innerhalb eng begrenzter Membrangebiete sehr verschieden sein kann und daß sich Diffusions- und Desorptionsvorgänge überlagern. Analog den schon bekannten Verhältnissen bei der Adsorption von Gasen an feste Oberflächen müssen demnach in der Zellwand Inseln größter Kohlensäureübersättigung gegeben sein, die, falls sie besonders günstig zu Wandstellen größter Durchlässigkeit liegen, eine Diskontinuität in der Abgabe der Kohlensäure bedingen. In der Tat konnte er bei Gramineenblättern eine Staffelung der Kohlendioxydabgabe in kohlendioxydfreier Luft nachweisen, da diese eine Erhöhung des Diffusionsgefälles für den Austritt von Kohlendioxyd bewirkt. Damit sind Desorptionsvorgänge in ganz einfach gebauten Zellwänden sichergestellt, die unter den gegebenen Verhältnissen die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs der Kohlendioxydabgabe bestimmen. Im Einklang damit steht, daß *Treadwell* mit Äther eine beträchtliche vorübergehende Erhöhung der Kohlendioxydabgabe erzielte.

Ohne Zweifel spielt bei derartigen Vorgängen auch der Elektrolytgehalt der Wände eine Rolle. Diesem ist es z. B. nach *Brauner* (1930) zuzuschreiben, daß Wandsysteme toter Zellen, die infolge Cutinisierung der äußeren Schichten eine besonders dichte Struktur besitzen, sogar Wasser in einer bevorzugten, zugleich biologisch zweckmäßigen Richtung durchlassen, also für Polarisation des Wassertransports sorgen. Aufgabe der Zukunft ist es, festzustellen, ob hier der Grenzfall einer allgemein verbreiteten Erscheinung gegeben ist.

So hat die gemeinsame Arbeit der verschiedensten Disziplinen in den vergangenen zwei Jahrzehnten unsere Kenntnisse von der Zellwand mit Tatsachen bereichert, die, über das Gebiet der toten Struktur weit hinausgehend, auch der Pflanzenphysiologie neue Richtlinien gegeben haben.

Die Kationen im Stoffwechsel der Pflan

Von Dr. habil. K. SCHMALFUSS.

Drei große Stoffgruppen beteiligen sich am Aufb
Pflanzenzelle: Bau- und Betriebsstoffe, Enzyme und Elek
Aus den Umwandlungen und Veränderungen, die diese Sto
gegenseitigem Einfluß und durch die selbstregulatorische T
des Organismus erleiden, resultieren die Lebenserscheinun
wenn wir nur das Stoffliche hierbei berücksichtigen, d
wechselvorgänge des lebenden Organismus.

Fragen wir nun nach der Rolle der letztgenannten
Stoffgruppen, der der Elektrolyte, insonderheit der Kation
Stoffwechsel, so ist die Antwort nicht einfach und leicht zu
Praktisch handelt es sich dabei im wesentlichen um das K
das Calcium und das Magnesium, in gewissen Sinne au
um das Natrium und das Eisen.

Diese Basen liegen in den pflanzlichen Geweben
schließlich in Form von Ionen vor. Wenigstens ist da
für das Kalium und das Calcium vor allem von *Kostytsch*
seinen Mitarbeitern (1,2) und auch von anderen Forsch
gehender untersucht worden.

Diese Form ihres Vorkommens spricht schon für die
artigkeit ihrer Rolle im Organismus. Wenn wir uns dies
anschaulicher machen wollen, müssen wir ausgehen von be
ten Wirkungen, die die Kationen auf die lebende ruhend
ausüben.

Die Organe der lebenden Pflanzenzelle, Protopla
Zellwand, befinden sich normalerweise in kolloidem Zust
sind vom Quellungswasser durchtränkt. Überträgt ma
solche Zelle in eine Lösung eines oder mehrerer Salze
stimmter Konzentration, so treten dabei bestimmte Veränd
der Zellkolloide ein, die der eigentümlichen Wirkung d
treffenden Ionen zuzuschreiben sind. Von den Kationen
die Alkaliionen im allgemeinen stark quellend, die Erdalk
entquellend auf die Plasmakolloide. Bezüglich der Que
förderung hydrophiler Kolloide durch Kationen ergibt sic
die bekannte lyotrope Reihe K>Na>Ca usw.

Diese Wirkungen der Kationen konnten direkt beo
werden. Ich erwähne hier z. B. nur die Beobachtungen v
(3) an dem Infusorium Opalina ranarum. K-Salze drang
in die Zelle ein und steigerten die Quellung der Zellkoll
daß die Dicke der Tiere auf das 7fache heranwuchs.

bewirkten bereits in geringen Dosen lethale Koagulation des ganzen Plasmas. Ich erinnere weiter an die umfangreichen Untersuchungen *Runnströms* (4) über die Wirkung des Kalimangels auf das Seeigelei, der im großen und ganzen analoge Beobachtungen machen konnte.

An pflanzlichen Zellen fand *Cholodny* (5) bei Wurzelhaaren von Trianea bogotensis starke Giftigkeit der Alkalisalze. Diese Giftwirkung konnte durch Ca-Ionen verhindert werden. In diesem Zusammenhang ist auch noch eine Beobachtung von *Szücs* (6) zu nennen. Spirogyren wurden nach ihm unter Einwirkung verschiedenwertiger Kationen durch Methylviolett mit abnehmender Schnelligkeit gefärbt nach der Reihe K > Ca > Al. Ich habe dasselbe bei Wurzelspitzen von Hafer beobachten können, so, daß unter Einwirkung von K-Salzen die Zellen intensiv Farbstoff speicherten, bei Na-Salzen weniger, unter Einwirkung von Ca-Salzen resultierte nur eine blasse Färbung unter gleichen Bedingungen.

Solche direkten Beobachtungen über den Quellungszustand der Zellkolloide werden vor allem gestützt durch eine große Zahl von Untersuchungen über die Salzpermeabilität des Plasmas. Es seien nur erwähnt die von *Fitting* (7), *Kaho* (8), von *Osterhout* (9) u. a. m. Übereinstimmend ergab sich, daß die Alkalisalze das Plasma auflockern und schnell, Erdalkalisalze die Plasmaschichten gewissermaßen abdichten und daher langsam oder unter den gegebenen Versuchsbedingungen überhaupt nicht meßbar in die Zelle eindrangen.

Je schneller aber ein Salz bzw. ein Ion in die Zelle eindringt, um so giftiger ist es in der Regel für die Zelle. Nun werden ja diese Giftwirkungen bzw. das rasche Eindringen stark kolloidaktiver Ionen gemindert oder verhindert durch langsamer eindringende, z. B. das $K^{\cdot}$ durch das sehr schwach hydratisierte $Ca^{\cdot\cdot}$. Sie werden, wie man sagt, entgiftet. Dieses Verhalten der Salzionen zueinander ist ja als Ionenantagonismus bekannt. Auch die Wasserpermeabilität des Protoplasten wird — genau wie die Salzpermeabilität — durch die Kationen in gleichem Sinne beeinflußt, wie dies neuerdings *De Haan* (10) an Deplasmolysestudien sehr schön zeigen konnte.

Neben der rein physikalisch-chemischen Wirkung der Kationen auf die Permeabilität der Pflanzenzelle spielen aber offenbar auch noch kompliziertere und vorläufig nicht ohne weiteres erklärbare Vorgänge eine Rolle. Aus den verschiedensten Untersuchungen geht hervor, daß die Pflanzenzelle bei der Stoffaufnahme sich nicht einfach passiv verhält und nach der Konzentration der

Salze und einfachen Diffusionsgesetzen richtet, sondern auch gewisse selektive Fähigkeiten entwickelt. Besonders einfach gebaute Meeresalgen sind in dieser Richtung untersucht worden. Schon *Arthur Meyer* (11) hatte im Zellsaft von Valonia utricularia eine bedeutende Anhäufung von K-Salzen gegenüber dem umgebenden Seewasser gefunden, was durch neuere Untersuchungen von *Brooks* (12) am selben Objekt oder für Nitella von *Hoagland* und *Davis* (13) bestätigt wird. Valoniazellen können K bis zur 40fachen Menge des im umgebenden Seewasser enthaltenen aufspeichern. Interessant ist nur noch eine Angabe von *Blinks* (14), wonach der Zellsaft von Halicystis Osterhoutii fast die gleiche Zusammensetzung wie das umgebende Seewasser aufweist, während die nahe verwandte Art H. ovalis 30mal soviel KCl enthält wie das umgebende Seewasser.

Haben wir nun hiermit kurz die Einwirkung der lebenswichtigen Kationen auf die Pflanzenzelle und die Permeabilitätsvorgänge kurz zusammengefaßt, so bleibt noch ihre Wirkung auf den Gesamtorganismus der höheren Pflanze zu betrachten. Wir wissen, daß eine Pflanze bei Kalimangel nicht wächst, daß sie bei Kalk- oder Mg-Mangel gewisse Schädigungen an Wurzel oder Sproß zeigt, oder daß das Natrium unter Umständen bestimmte Veränderungen in der Pflanze hervorruft.

Betrachten wir nun im folgenden die wichtigsten Stoffwechselvorgänge im Organismus der Pflanze unter der Einwirkung der wichtigsten Kationen: den Wasserhaushalt, den Mineral-, den Eiweiß- und den Kohlehydratstoffwechsel.

Bereits *Sachs* (15) fand, daß Gipswasser die Wasseraufnahme von Tabakpflanzen am stärksten hemmte. *Burgerstein* (16) erkannte die hemmende Wirkung der Alkalien auf die Transpiration. Genauere Untersuchungen über die Transpiration und die Wasseraufnahme ganzer Pflanzen stammen dann von *Reed* (17), dann sind besonders die bekannten Arbeiten von *Hansteen-Cranner* (18) zu nennen; aus neuerer Zeit liegen sehr schöne Untersuchungen über diesen Gegenstand von *Kisser* (19) vor. Übereinstimmend geht aus den genannten Versuchen hervor, daß K-Salze die Wasseraufnahme — auf die Einheitsmenge der vorhandenen Wurzeln bezogen — fördern, Ca-Salze sie hemmen; Na und Mg liegen in ihrer Wirkung in der Mitte, sie verhalten sich gewissermaßen indifferent. Zu bemerken ist noch, daß die Wurzelausbildung unter dem Einfluß der verschiedenen Kationen verschieden ist. So fördert das Calcium, wie bekannt ist, sehr stark das Wachstum der Wurzel, insbesondere auch der Wurzelhaare. Durch

die anderen Kationen K, Na und Mg werden die Wurzeln mehr oder weniger vergiftet, ihr Wachstum wird stark gehemmt, wenn nicht Ca-Ionen als Entgifter in der Nährlösung vorhanden sind.

Bezüglich der Transpiration der Sproßorgane, also vor allem der Blätter, wurde gefunden, daß Ca-Ionen diese relativ fördern, K-Ionen sie hemmen; ebenso hemmen in gewissem Sinne auch Na und Mg die Transpiration.

Die Wasserbilanz der Pflanzen wird durch K-Salze relativ am meisten begünstigt, durch Ca-Ionen ungünstig gestaltet. Das gleiche wie für die Einwirkung lediglich von Ca-Salzen gilt für Kalimangel; denn auch hier handelt es sich praktisch um ein gestörtes Ionengleichgewicht im Nährsubstrat der Pflanze, also um einen Überschuß von Ca-, Mg- und Na-Ionen, der sich natürlich entsprechend auf den Wasserhaushalt der Pflanzen auswirkt. So konnte ich selber (20) im Gefäßversuch mit Hafer im Dahlemer Sandboden bei K-Mangel gegenüber Volldüngung einen Mehrverbrauch an Wasser je Gramm Trockensubstanz von etwa 25 % feststellen. Die Wirkung von K und Ca auf den Wasserhaushalt der Pflanzen findet auch darin eine Stütze, daß K-Mangel-Pflanzen — wenn man junge Organe berücksichtigt —, relativ geringeren Wassergehalt besitzen und überhaupt einen schlaffen und welken Eindruck machen, so daß man hier von einer „Welketracht" oder von „Flaggtypus" spricht. Die gegenseitige Wirkung der Kationen aufeinander bei ihrer Aufnahme durch die ganze Pflanze folgt genau dem schon für die einzelne Zelle geschilderten Prinzip vom Antagonismus der Ionen. Ein großes Analysenmaterial liegt darüber vor. Schon *Wolff* (21) war es aufgefallen, daß die K-Aufnahme durch Ca-Salze zurückgedrängt wird. Des weiteren sei an das Kalk-Kali-Gesetz von *Ehrenberg* (22) erinnert, an den Kalk-Magnesia-Faktor von *Loew* (23) u. a. Für eine Zurückdrängung der Ca-Aufnahme durch gesteigerte K-Zufuhr hat neuerdings *Lundegårdh* (24) analytisches Material geliefert. Diese Zurückdrängung kann neben dem Kalium auch durch Na-Salze erfolgen

Was für die verschieden rasche Aufnahme der einzelnen Ionen durch die Pflanze gilt, gilt auch für die Beweglichkeit und den Transport dieser Ionen in der Pflanze selbst. So wissen wir, daß z. B. das K-Ion ungemein beweglich ist und ständig bestimmten Verschiebungen unterliegt, indem es besonders immer wieder jüngeren Organen zuströmt, während ältere Organe daran verarmen. Anders das Ca-Ion; dieses reichert sich mit zunehmendem Alter in allen Organen stetig an, in der Regel ohne eine Abnahme zu zeigen.

Betrachten wir nun den Eiweißstoffwechsel der Pflanzen im Zusammenhang mit der Kationenfrage in der Pflanze. Es ist früher oft die Meinung ausgesprochen worden, daß beispielsweise das Kaliumion in der Pflanze eine bestimmte Bedeutung bei der Eiweißbildung besitze. Das gekoppelte reichliche Vorkommen von K und Proteinen in jungen Pflanzenorganen, z. B. Vegetationspunkten, wurde für diese Ansicht als Stütze herangezogen.

Erst neuere Arbeiten haben jedoch in diesen Zusammenhängen einigermaßen Klarheit geschaffen. Neben den Untersuchungen einiger amerikanischer Forscher (25, 26) nenne ich besonders die von *Mevius* und *Dikussar* (27), eigene Arbeiten (28), die von *Gaßner* und *Franke* (29), von *Rippel* und Mitarbeitern (30) sowie neuerdings auch von *Turtschin* (31).

Kurz zusammengefaßt ergab sich dabei übereinstimmend folgendes: Junge Pflanzen wurden z. B. in Nährlösungen gezogen, in denen etwa das darin vorhandene K-Salz durch äquivalente Mengen eines entsprechenden Na- oder Ca-Salzes ersetzt wurde. Der N-Gehalt der Nährlösung (N als Ammonsalz oder Nitrat) war für jede Kultur derselbe. Gegenüber den Pflanzen in vollständiger Nährlösung zeigten nun solche bei K-Mangel, bzw. bei Na- oder Ca-Gaben (meist im Überschuß) in ihren Blättern und sonstigen Organen des Sprosses einen meist erheblich höheren Gehalt an Gesamt-N. Gleichfalls war bei K-Mangel der Gehalt an Eiweiß-N erhöht, besonders stark aber hatten sich in der Regel die löslichen N-haltigen Substanzen in den Geweben der Pflanzen angehäuft. Äußerlich traten an den Pflanzen in der Regel frühzeitig die Symptome des Kalimangels auf. Bei Ersatz des Kaliums durch Calcium waren diese Symptome und die N-Anhäufung in der Regel stärker als bei Ersatz durch ein analoges Na-Salz.

Wie ist nun diese, den älteren Anschauungen von einer Beteiligung des Kaliums an der Eiweißbildung vollkommen widersprechende Tatsache zu erklären? Und wenn wir an das vorhin Gesagte denken, daß K-Salze die Aufnahme anderer Ionen in die Pflanzenzelle weniger hemmen als Na- oder gar Ca-Salze, wie ist die Erscheinung des höheren N-Gehaltes bei K-Mangel oder gewissermaßen bei Ca-Überschuß damit in Einklang zu bringen?

Ich habe versucht, diese Erscheinung mit Hilfe der Wasserkultur zu erklären. Junge Haferpflanzen zeigten, auf Nährlösungen mit gleichem N-Gehalt gezogen (der N einmal als KNO_3, bei der Kultur ohne K als $Ca(NO_3)_2$ gegeben) nach 3 Wochen folgendes:

		Durchschnittliches Frischgewicht je Pflanze in g	In $^0/_{00}$ des Frischgewichtes	
			Gesamt-N	Eiweiß-N
Sproß	+ K	0,450	4,04	3,08
	— K	0,246	5,01	3,87
Wurzel	+ K	0,215	1,71	1,00
	— K	0,216	1,73	1,00
Sproß u. Wurzel.	+ K	(N in $^0/_{00}$ des Wurzelfrischgew.)	10,19	7,46
	— K		7,41	5,39

Bezieht man nach den angegebenen Zahlen den N-Gehalt der Blätter auf das Gewicht der Blattmasse, so zeigt sich die schon erwähnte Tatsache des höheren Gesamt-N- und höheren Eiweißgehaltes bei K-Mangel. Bezieht man jedoch, um einen richtigeren, wenn auch keinen absolut sicheren Maßstab für die Stickstoffaufnahme der Pflanzen zu finden, den gesamten N der Pflanze auf das Wurzelgewicht, so resultiert daraus eine geringere N-Aufnahme bei K-Mangel (bzw. Ca-Überschuß) durch die Einheitsmenge an Wurzeln. Das würde auch in der Tat vollkommen den erwähnten Befunden zellphysiologischer Untersuchungen entsprechen. Die Erklärung der Tatsache des höheren Eiweißgehalts bei K-Mangel ist also einfach eine Frage der Bezugsgröße: Wir sehen das Sproßwachstum bei K-Mangel gehemmt, das der Wurzeln, in diesem Stadium wenigstens, durch den bekannten günstigen Einfluß des Calciums nicht gehemmt.

Das gleichfalls oft erhebliche Ansteigen des Gehaltes an löslichen N-haltigen Substanzen bei K-Mangel ist wenigstens zum Teil mit einer Erscheinung in Verbindung zu bringen, die auch schon andeutungsweise gestreift wurde, nämlich dem Wasserhaushalt der Pflanzen. Wir wissen aus Untersuchungen von *Mothes* (32), daß welkende Pflanzen ihr Eiweiß hydrolysieren, wodurch sich in den Geweben große Mengen an löslichem N anhäufen. Den gleichen Fall können wir bei K-Mangel-Pflanzen annehmen, die sich infolge ihrer ungünstigen Wasserbilanz auch mehr oder weniger in einem Welkezustand befinden. Daß der starke Anteil löslicher N-Verbindungen bei K-Mangel nicht auf einem Mangel an verfügbaren Kohlehydraten zur Eiweißsynthese beruht, erweisen Untersuchungen, auf die ich jetzt im Zusammenhang

mit den Fragen der Photosynthese und des Kohlehydratstoffwechsels hinweisen möchte.

Denn diese ist wohl die am meisten verbreitete Anschauung, daß die Kationen, insbesondere das Kalium, im Stoffwechsel der Pflanze in unmittelbarem oder mittelbarem Zusammenhang mit der Photosynthese oder dem Kohlehydratstoffwechsel überhaupt stehen. Auch hier haben erst Arbeiten der allerjüngsten Zeit einiges Licht in die Zusammenhänge gebracht. Ich möchte darum die älteren, z. T. bekannten Untersuchungen übergehen; nur hinweisen möchte ich wenigstens darauf, daß Angaben, wie man sie auch hier und da findet, daß z. B. durch eine Kalidüngung die Gesamterträge an Stärke oder Zucker gesteigert werden, in einer rein physiologischen Frage, wie sie hier vorliegt, nichts erklären können.

Von den neueren Arbeiten in dieser Frage möchte ich nur die Untersuchungen von *Gaßner* und *Goeze* (33) und die schon erwähnten von *Turtschin* (31) herausgreifen. *Gaßner* und *Goeze* fanden an jungen Getreidepflänzchen bei relativem K-Mangel eine Steigerung der Assimilationsgröße, die sich bei steigenden K-Gaben allmählich erniedrigte. Sie bringen diese Erscheinung vor allem in Zusammenhang mit einem höheren Chlorophyllgehalt der K-Mangel-Pflanzen, der wieder hervorgerufen wird durch eine wahrscheinliche Erhöhung der Chloroplastenzahl als Folge des höheren Stickstoff- und Eiweißgehaltes dieser Pflanzen. *Turtschin* konnte in jungen Roggenpflanzen bei K-Mangel direkt eine Anhäufung von reduzierendem Zucker nachweisen. *Hartt* (34) fand bei Zuckerrohr im gleichen Falle eine bedeutende Anreicherung an Gesamtzucker, reduzierendem Zucker und Saccharose. Auch ältere Literaturangaben weisen auf ähnliche Beobachtungen hin.

Wir sehen, daß diese neueren Forschungsergebnisse in direktem Widerspruch stehen zu den überkommenen, beinahe schon traditionell gewordenen Anschauungen der Agrikulturchemie über die Rolle des wichtigsten Kations, des Kaliums, im Stoffwechsel der Pflanze.

Wir müssen dabei, um Mißverständnissen zu begegnen, noch eines erwähnen. Mit der photosynthetischen Gesamtleistung eines Blattes bzw. einer ganzen Pflanze während ihrer Lebensdauer bei vollständiger Ernährung und bei K-Mangel verhält es sich natürlich so: K-Mangel-Pflanzen erleiden frühzeitig intensive Störungen ihrer ganzen Lebenstätigkeit und bleiben nur kurze Zeit funktionsfähig, können also trotz gesteigerter Assimilationstätigkeit nur eine viel geringere Gesamtproduktion an Assimilaten

aufweisen als Organe, die wochenlang unvermindert funktionstüchtig bleiben.

Auf eines möchte ich in diesem Zusammenhange ebenfalls noch hinweisen: Bei K-Mangel wird in den Blättern oft ein Stärkeschwund und daneben ein starkes Anwachsen des Gehalts an löslichen Kohlehydraten beobachtet. Auch diese Erscheinung ist wahrscheinlich eine Folge des ungünstigen Wasserhaushalts dieser Pflanzen. Denn wir wissen aus einer großen Zahl von Untersuchungen, daß — genau wie bei den Eiweißstoffen — beim Welken der Blätter die Stärke in den Chloroplasten verschwindet und Zucker sich dafür anhäufen.

Überblicken wir kurz noch einmal das Gesagte, so können wir sagen, daß sämtliche Kationen im Organismus mehr oder weniger eine physiologische Einheit bilden. Den Kationen kommt in der Pflanze eine allgemeine und fundamentale Bedeutung zu, die letztlich in der Erhaltung eines optimalen Kolloidzustandes und im Wasserhaushalt der lebenden Zelle begründet liegt. Was wir z. B. beim Kalium bzw. Kalimangel an Veränderungen des Eiweiß- oder Kohlehydratstoffwechsels fanden, läßt sich schließlich durch die Kolloidaktivität der Kationen begründen. Und trotz so vieler Theorien, Anschauungen und Meinungen erscheint mir diese hier vertretene die nach allen Seiten sicherste, weil sie am besten experimentell belegt ist, was bei keiner anderen der Fall ist. Und wir können unsere Wissenschaft nicht durch schematisches Festhalten an alten Anschauungen zu neuer Höhe führen, sondern nur durch immer tieferes Eindringen in die Erkenntnis der Gesetze des lebenden Organismus.

Schrifttum.

(1) *S. Kostytschew* u. *P. Eliasberg*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **111**, 228 [1920]. — (2) Derselbe u. *V. Berg*, Planta **8**, 55 [1929]. — (3) *J. Spek*, Arch. Protistenkunde **46**, 166 [1923]. — (4) *J. Runnström*, Pubbl. Staz. Zool. Napoli **6**, [1925]. — (5) *N. Cholodny*, Beih. Bot. Zbl. **39**, 231 [1923]. — (6) *J. Szücs*, Pringsh. Jb. wiss. Bot. **52**, 85 [1912]. — (7) *H. Fitting*, ebenda **56**, 1 [1915]. — (8) *H. Kaho*, Acta Comment. Univ. Tartuensis (Dorpatensis) A **5**, [1924]; Erg. Biol. **1**, 380 [1926]. — (9) *W. J. V. Osterhout*, J. gen. Physiol. **4**, 275 [1922]. — (10) *J. de Haan*, Rec. trav. bot. Néerl. **30**, 234 [1933]. — (11) *A. Meyer*, Ber. dtsch. bot. Ges. **9**, 77 [1891]. — (12) *S. C. Brooks*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **27**, 75 [1929]; Protoplasma **8**, 389 [1929]. — (13) *D. R. Hoagland* u. *A. R. Davis*, J. gen. Physiol. **5**, 629 [1923]. — (14) *L. R. Blinks*, ebenda **16**, 147 [1932]. — (15) *J. Sachs*, Landwirtsch. Versuchsstat. **1**, 203 [1859]. — (16)

A. Burgerstein, S.-B. Akad. Wiss. Wien **73**, I, 191 [1876]; **78**, I, 607 [1878]. — **(17)** *H. S. Reed*, Bot. Gaz. **49**, 81 [1910]. — **(18)** *B. Hansteen-Cranner*, Pringsh. Jb. wiss. Bot. **47**, 288 [1910]; **53**, 536 [1914]. — **(19)** *J. Kisser*, Planta **3**, 562 [1927]. — **(20)** *K. Schmalfuss*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **33**, 28 [1934]. — **(21)** *E. Wolf*, Aschenanalysen **1**, V, S. 173, Berlin 1871. — **(22)** *P. Ehrenberg*, Landwirtsch. Jb. **54**, 1 [1920]. — **(23)** *O. Loew*, Bot. Zbl. **74**, 257 [1898]; Flora **75**, 368 [1892]. — **(24)** *H. Lundegårdh*, Die Nährstoffaufnahme der Pflanze, Jena 1932. — **(25)** *R. C. Burrell*, Bot. Gaz. **82**, 320 [1926 II). — **(26)** *G. Janssen* u. *R. P. Bartholomew*, J. agric. Res. **38**, 447 [1929]; **40**, 243 [1930]. — **(27)** *W. Mevius* u. *I. Dikussar*, Pringsh. Jb. wiss. Bot. **73**, 633 [1930]. — **(28)** *K. Schmalfuss*, Phytopathol. Z. **5**, 207 [1932]. — **(29)** *G. Gassner* u. *W. Franke*, ebenda **7**, 187 [1934]. — **(30)** *A. Rippel*, *G. Behr* u. *R. Meyer*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **32**, 95 [1933]. — **(31)** *Th. W. Turtschin*, ebenda A **35**, 343 [1934]. — **(32)** *K. Mothes*, Planta **12**, 686 [1931]; Ber. dtsch. bot. Ges. **46**, 59 [1928]. — **(33)** *G. Gassner* u. *G. Goeze*, Ztschr. f. Bot. **27**, 257 [1934]. — **(34)** *C. E. Hartt*, Bot. Gaz. **88**, 229 [1929].

Wuchsstörungen bei Pflanzen durch Erdstrahlen?

(Zusammenfassender Vortrag früherer Veröffentlichungen.)

Von Prof. Dr. M. Trénel.

(Aus dem Institut für Bodenkunde der Geologischen Landesanstalt.)

Obwohl die Technik hochempfindliche Instrumente geschaffen hat, die gestatten, kleinste magnetische Störungen und geringe Änderungen der radioaktiven Eigenschaften der Erdrinde festzustellen, ist es bisher nicht gelungen, einen objektiven Nachweis von irgendwelchen Kräften, die auf die Wünschelrute einwirken, zu erbringen.

Im vorigen Jahr hat der Heilbronner Studienrat Dr. *P. Dobler* eine Broschüre veröffentlicht unter dem Titel „Physikalischer und photographischer Nachweis der Erdstrahlen, Lösung des Problems der Wünschelrute“[1]). Dr. *Dobler* behauptet, auf photographischem Wege den Nachweis erbracht zu haben, daß von unterirdisch fließenden Wasseradern eine Strahlung ausgehe, die auf die Muskeln und Nerven des Wünschelrutengängers einwirkt.

Auch Tiere und Pflanzen sollen für die Einwirkung dieser Strahlen empfänglich sein; so soll insbesondere der Mißwuchs von forstlichen Beständen durch diese Strahlung verursacht werden.

In der oben erwähnten Broschüre bringt Dr. *Dobler* Abbildungen (s. S. 56 bis 65) von Herrn Forstrat Dr. *Müller*, auf denen man lediglich mißwachsene Bäume und einen Wünschelrutengänger sieht. Wenn die jungen Baumbestände kümmern bzw. wenn der Baum Krebsbildungen zeigt, dann ist die Wünschelrute nach oben gerichtet, und wenn die Pflanzen gesund sind, nach unten. Irgendwelche weiteren Feststellungen werden nicht gemacht, sondern aus der bloßen Gleichzeitigkeit von Wünschelrutenausschlag und Pflanzenmißwuchs der Schluß gezogen, daß

1. eine elektromagnetische Strahlung „unterirdisch fließenden Wassers“ vorliege, und daß
2. der Mißwuchs der Bäume kausal mit dieser Strahlung zusammenhänge, ohne daß irgendwie andere mögliche Ursachen auch nur diskutiert werden.

Es ist unverständlich, weshalb Herr Dr. *Dobler*, der auf den Seiten vorher behauptet, die Strahlung unterirdisch fließenden Wassers objektiv auf photographischem Wege nachgewiesen zu haben, diesen Nachweis hier nicht führt.

[1]) Frankenverlag Sommer & Schorr, Feuchtwangen, 1934.

In einer weiteren 1935 erschienenen Veröffentlichung von Dr. *Müller*, „Erdstrahlen und Pflanzenwuchs"[2]) sollen die oben erwähnten Beobachtungen über den Mißwuchs von Baumbeständen durch Messungen mit einem von *W. E. Kniel* konstruierten physikalischen Meßgerät bestätigt werden. In der Mitteilung werden überhaupt keine Angaben über das physikalische Meßgerät nach *Kniel* gemacht. Ebensowenig finden sich in diesem Aufsatz irgendwelche Zahlenangaben über Meßergebnisse, so daß jede Nachprüfung und kritische Beurteilung, z. B. ob die erhaltenen Ausschläge außerhalb der Fehlergrenzen liegen, unmöglich ist. Folgende Beispiele sollen dies veranschaulichen:

Auf S. 356 wird im Beispiel 3 gesagt: „Meßergebnis: die Wünschelrutenangaben werden objektiv bestätigt: der rotfaule Fichtenstock befindet sich im Kreuzungspunkt zweier Strahlengänge. Der unmittelbar daneben stehende Fichtenstamm sowie die benachbarten gesunden Fichten stehen unbestrahlt."

Im Beispiel 4 heißt es: „Meßergebnis: das *Kniel*sche Meßgerät bestätigt den Befund mittels Wünschelrute. Die 4 Kreuzungsschenkel werden durch Kontrollgänge in Übereinstimmung mit den Wünschelrutenangaben festgestellt (vgl. Abb. 504)."

Auf der Abb. 504 sieht man eine gesunde Eiche und zwei mit Tusche eingezeichnete schwarze Linien (die „Reizstreifen"), die sich unter der Eiche kreuzen. Auf dem einen Reizstreifen steht ein Mann, der einen Meßkasten umgehängt hat. Das sind die wissenschaftlichen Beweise dafür, daß Krankheitserscheinungen an Wald- und Obstbäumen nur dann auftreten, „wenn deren engster Standort von strahlenbedingten Reizstreifen durchzogen wird, deren Existenz und Verlauf durch Wünschelrutenreaktionen angezeigt und durch Zeigerausschläge am *Kniel*schen Meßgerät objektiv erwiesen werden" (vgl. a. o. S. 368).

Da es danach unmöglich ist, zu der Methode von *Kniel* irgendwie Stellung zu nehmen, kann nur auf die Methode nach Dr. *Dobler* eingegangen werden. Zunächst sei der angeblich objektive Nachweis von Dr. *Dobler* beschrieben.

Auf die lichtempfindliche Schicht einer photographischen Platte wird ein Streifen frisch geritztes Aluminiumblech gelegt und die Platte lichtdicht in schwarzes Papier verpackt in die Erde vergraben. Dann „soll in Erdlöchern eine auffallend größere Schwärzung der lichtempfindlichen Schicht durch das blank-

[2]) Deutsche Landwirtsch. Presse, 1935, 62. Jahrg., S. 355—356, 367 bis 368.

geschabte Aluminium über Quellen" auftreten und damit der objektive Nachweis einer Strahlungseinwirkung des Erdreiches auf die Wünschelrute, die in diesem Falle ausschlägt, erbracht sein. Dazu ist zunächst zu sagen, daß die vom Verfasser beschriebene Einwirkung von Aluminiumblech auf die photographische Platte vielen Amateurphotographen, die Erfahrungen mit Aluminiumkassetten haben, nicht unbekannt sein dürfte. Diese Erscheinung beruht auf einer chemischen Einwirkung des Aluminiums auf die lichtempfindliche Schicht und hat insbesondere mit einer Eigenstrahlung des Aluminiums nichts zu tun. Bromsilber ist nach *Russell* ein hochempfindlicher Indicator für H_2O_2, das bei der Einwirkung von blankem Aluminium auf Wasser entsteht[3]). Über die Gründe dieser Erscheinung äußert Dr. *Dobler* nur Vermutungen. Er diskutiert zwei ihm möglich erscheinende Ursachen. Auf S. 47/48 führt er folgendes aus:

„Seit langem ist bekannt, daß photographische Schichten durch Metalle geschwärzt werden. Vollständig neu dagegen ist meine Feststellung, daß die Schwärzung verstärkt wird, wenn Strahlen zwischen Ultrarot und kürzesten *Hertz*schen Wellen auf das Metall einwirken. Der physikalisch-chemische Vorgang bei der Schwärzung war bisher in Dunkel gehüllt. Durch die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch *J. Curie* und *F. Joliot* kommt Licht in das Dunkel. Manche Forscher hielten Wasserstoffsuperoxydbildung für das wirkende Agens. Bei vielen chemischen Vorgängen, z. B. bei der Oxydation, der Atmung, den Lebensvorgängen, bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, und dieses wirkt schwärzend auf die photographische Schicht. Durch Einwirkung fremder Energie, z. B. Strahlung, wird die Wasserstoffsuperoxydbildung verstärkt. Die neuesten Untersuchungen machen wahrscheinlich, daß bei meinen Versuchen künstliche Radioaktivität die vermehrte Schwärzung verursacht . . . *J. Curie* und *F. Joliot* ist es gelungen, beim Bor, Magnesium und Aluminium künstliche Radioaktivität mit Hilfe von Polonium-Alpha-Strahlen zu erzeugen. Aluminium ist schon an sich schwach radioaktiv, und diese Radioaktivität wird durch Strahlung verstärkt . . . Es liegt die begründete Vermutung nahe, daß diese verstärkte Schwärzung auf künstliche Radioaktivität zurückzuführen ist, daß künstliche Radioaktivität nicht nur durch Polonium-Alpha-Strahlen, sondern auch durch Erdstrahlen erzeugt werden kann . . . An Stelle des Alpha-Teilchens kann ein anderer Impuls, eine elektromagnetische Welle, zum Beispiel die neue Strahlung, auf-

[3]) Vgl. *F. Mylius, F. Rose*, Z. Instrumentenkunde **13**, 73 [1893].

treffen und durch Resonanz eine Atomzertrümmerung herbeiführen. So ist zu erklären, daß bei meinen Versuchen die Schwärzung verstärkt wird, wenn das auf der photographischen Platte liegende Aluminium von elektromagnetischen Wellen, z. B. der Strahlung bewegten Wassers oder anderer unterirdisch oder oberirdisch vorkommender Stoffe, getroffen wird. Die Wirksamkeit meines Indicators beruht mit hoher Wahrscheinlichkeit auf künstlicher Radioaktivität."

Die Vermutungen über die nach Ansicht *Doblers* möglichen Ursachen, die die Schwärzung hervorgerufen haben könnten, kristallisieren sich in *Doblers* Patentanmeldung über den gleichen Gegenstand zu der Behauptung, daß die Ursache der beschriebenen Erscheinung eine über Quellen erhöhte Gammastrahlung des Erdbodens sei. Dr. *Dobler* führt dazu folgendes aus:

„Versuche haben ergeben, daß in Erdlöchern über Quellen eine auffallend größere Schwärzung der photographischen Schicht auftritt, die wahrscheinlich auf eine erhöhte Gammastrahlung zurückzuführen ist. An sich ist die Gammastrahlung des Erdbodens nicht nur im allgemeinen, sondern auch an Stellen erhöhter Intensität, z. B. über wasserhaltigen Klüften, zu schwach, um in einigen Stunden unmittelbar eine photographische Schicht schwärzen zu können. Es ist aber anzunehmen, daß diese an sich zwar geringe Gammastrahlung doch ausreicht, um die Bildung jener Spur Wasserstoffsuperoxyd merklich zu begünstigen."

Die Behauptungen von Dr. *Müller* und Dr. *Dobler*, daß der Mißwuchs von Pflanzen, insbesondere von forstlichen Beständen, durch die „Strahlung von Wasseradern" verursacht wird, veranlaßte mich, der Sache nachzugehen.

Es wurden folgende Versuche[4]) ausgeführt:

Versuchsreihe I.

Ein Aluminiumblech, 0,2 mm dick, von der gleichen Größe wie die photographische Platte (Agfa Normal 6/9), wurde mit dem Zeichen AL geritzt und einmal auf die lichtempfindliche Schicht, bei einer anderen Platte auf die Glasseite gelegt. Die in schwarzes Papier lichtdicht verpackten Platten wurden folgendermaßen behandelt: Die beiden Platten wurden in einem Exsiccator (Trockenmittel $CaCl_2$) eingeschlossen und in diesem 20 cm tief im Garten über einem Wasserleitungsrohr vergraben. Zwei weitere Platten wurden an derselben Stelle vergraben, ohne jedoch den Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auszuschließen.

---

[4]) Angew. Chemie 48, 174 (1935).

Versuchsreihe II.

Eine V-förmige Schablone aus Aluminiumblech mit blankgeritzten Rändern wurde wiederum bei der einen Platte auf die Schicht- und bei der andern auf die Glasseite gelegt. Die beiden lichtdicht verpackten Platten wurden in einen Exsiccator mit Calciumchlorid gelegt und der Exsiccator an der gleichen Stelle wie oben beschrieben vergraben. Zwei weitere Platten wurden an der gleichen Stelle vergraben, wiederum ohne die Bodenfeuchtigkeit auszuschließen. Schließlich wurden zwei weitere Platten noch mit feuchtem Fließpapier umwickelt und in einem verschlossenen Glasgefäß im Laboratorium aufbewahrt.

Versuchsreihe III.

Eine Platte mit dem oben beschriebenen Aluminiumblech und eine andere mit der V-förmigen Schablone, in beiden Fällen auf der Schichtseite, wurden der Strahlung eines großen Stückes Uranpechblende aus dem Gordonia-Distrikt (Südafrika), das mir Herr Prof. Dr. *Behrend* zur Verfügung stellte, von der Schichtseite aus ausgesetzt. Auch dieser Versuch wurde bei Gegenwart und unter Ausschluß der Feuchtigkeit ausgeführt, wie bei der Reihe II beschrieben.

In allen Fällen lief der Versuch 36 h. Die jeweils zusammengehörigen Platten der verschiedenen Versuchsreihen wurden gemeinsam in einer großen Schale entwickelt, fixiert, gewässert und dann in einem großen Rahmen gleichzeitig kopiert. Versuchsreihe III, siehe Abbildung 1.

Ergebnisse:

Versuchsreihe I:

Der Befund ist hier bei allen Platten negativ und unabhängig von der Differenzierung der Versuchsanordnung; das auf den Al-Folien eingeritzte Zeichen AL kommt nicht zum Ausdruck, auch wenn die Platten ohne jeden Schutz den „Erdstrahlen" und der Erdfeuchtigkeit ausgesetzt waren.

Versuchsreihe II:

a) Ohne Exsiccator im Garten vergraben.

Platte 1: Al-Schablone auf Schicht, Befund positiv.
Platte 3: Al-Schablone auf Glas, Befund negativ.

b) Im Exsiccator vergraben.

Platte 2: Al-Schablone auf Schicht, Befund negativ.
Platte 4: Al-Schablone auf Glas, Befund negativ.

c) Im Laboratorium feucht aufbewahrt.

Platte 5: Al-Schablone auf Schicht, Befund positiv.
Platte 6: Al-Schablone auf Glas, Befund negativ.

Der Befund hängt hier also ganz eindeutig davon ab, ob die Feuchtigkeit ausgeschlossen wurde oder nicht, wobei es gleichgültig ist, ob die Platten in der Erde oder im Laboratorium aufbewahrt wurden. Im Vergleich zur Versuchsreihe I, bei der die Ränder der AL-Folie mit den Rändern der Platte zusammenfallen, tritt die Einwirkung des Aluminiums auf das Bromsilber immer dort auf, wo der beim Schneiden der Schablone entstehende Grat einen unmittelbaren Kontakt mit dem Bromsilber ermöglicht.

Versuchsreihe III: (s. Abb. 1)

a) Feuchtigkeit ausgeschlossen.

Platte 1: Das in das Blech eingeritzte Zeichen AL kommt durch die Bestrahlung nicht zum Ausdruck.
Platte 2: Die V-förmige Schablone erscheint, wie zu erwarten, als Schatten, weil die Gammastrahlung der Pechblende durch die AL-Schablone zum Teil absorbiert wird.

b) in feuchtes Fließpapier eingewickelt.

Platte 3: Das eingeritzte Zeichen kommt auch jetzt nicht heraus.
Platte 4: Die V-förmige Schablone erscheint wieder als Schatten, jetzt mit hellen Rändern, genau wie bei den Platten 1 und 5 der Versuchsreihe II. Die Einwirkung der Strahlung der Pechblende und der chemische Effekt des Aluminiums sind also deutlich nebeneinander als zwei verschiedene Erscheinungen wahrzunehmen.

Verschiedene mir brieflich zugegangene Hinweise bemängelten an meinem Versuchsplan:

1. Daß meine Versuche nicht über fließendem Wasser ausgeführt sind und deshalb nicht beweiskräftig sein können für die Frage, ob der durch die Feuchtigkeit hervorgerufene Effekt nicht doch durch die „Strahlung" von unterirdisch fließendem Wasser verstärkt werden könne.
2. Daß das verwandte Aluminiumblech zu dünn und deshalb ungeeignet gewesen sei.

Aus diesen Gründen wurden die Versuche mit folgender Differenzierung wiederholt[5]).

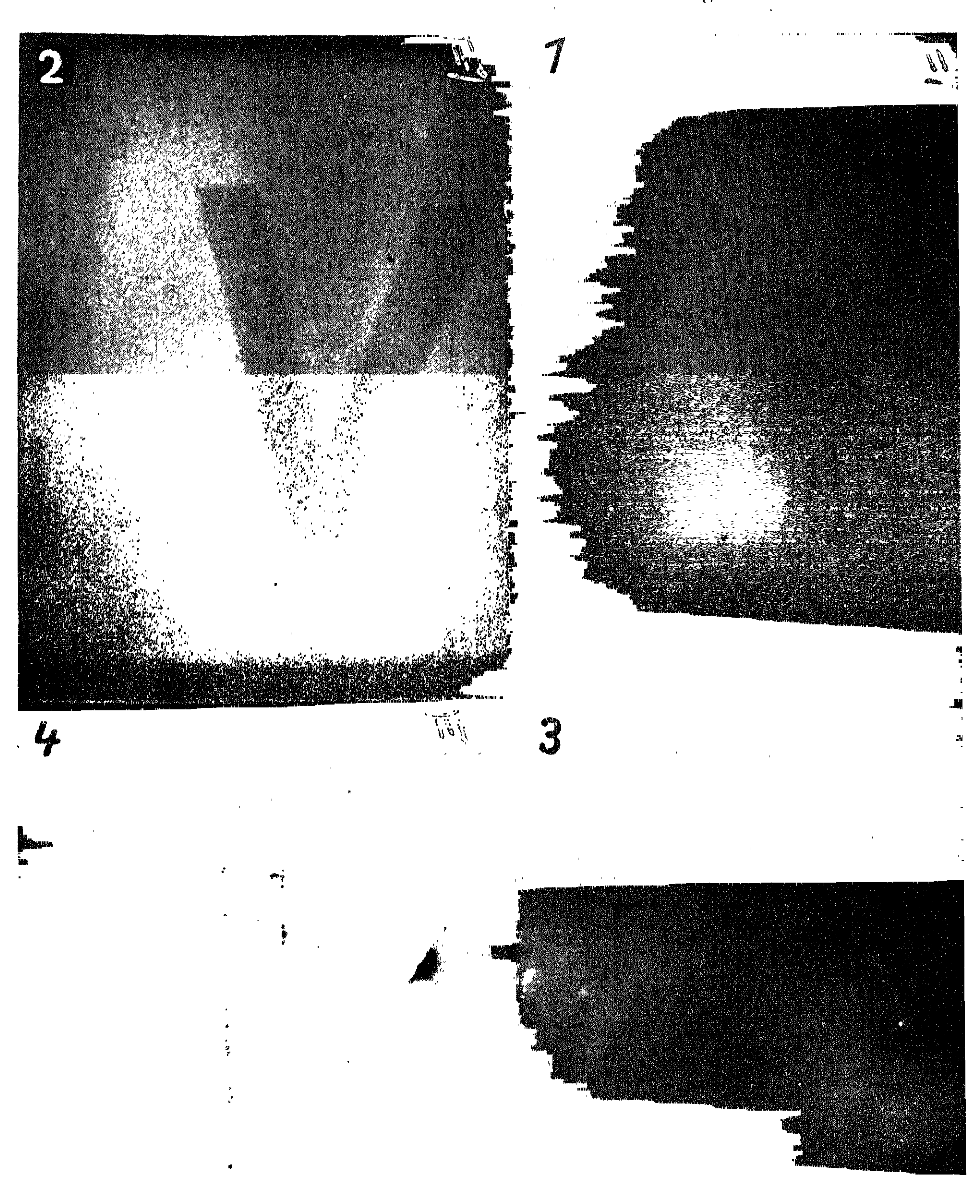
[5]) Angew. Chem. 48, 575 [1935].

Abb. 1.

Reihe III. Einwirkung von γ-Strahlung.

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Exsiccator:

Platte 2. Al-Schablone in V-Form. Platte 1. Al-Folie in gleicher Größe wie die I



Die präparierten Platten wurden auch über strömendem Wasser aufbewahrt, und zwar im ausgemauerten Stollen der auf dem Grundstück der Geologischen Landesanstalt Berlin, Invalidenstr. 44, fließenden Panke. Die Aluminiumbleche wurden wiederum als Folie in gleicher Größe wie die photographische Platte verwendet, so daß also die Ränder beider Platten genau zusammenfallen. Außerdem wurden V-förmige Schablonen benützt, deren Ränder mit einem Messer blankgeschabt wurden. Auf die Aluminiumfolien wurde das Zeichen AL unmittelbar kurz vor dem Versuch in 5 cm breiten Flächen eingeritzt. Die verwendeten Aluminiumbleche hatten folgende Zusammensetzung:

I. Chemisch reines Aluminium aus Singen, Dicke 0,1 mm

In HCl unlöslicher Rückstand	0,54 %
Reinheitsgrad	99,46 %

II. Technisches Aluminium der Firma Max Cochius, Berlin, Dicke 0,1 mm

Rückstand	0,42 %
Eisengehalt	0,50 %
Reinheitsgrad	99,08 %

III. Technisches Aluminiumblech von der gleichen Firma, Dicke 1 mm

Rückstand	0,20 %
Eisengehalt	0,28 %
Reinheitsgrad	99,52 %

Nach dem analytischen Befund unterscheiden sich also die verschiedenen Bleche hinsichtlich ihrer Reinheit praktisch sehr wenig; die Bleche II und III enthalten etwas Eisen, Präparat II mehr als Präparat III.

Jede Versuchsreihe bestand aus 12 vorbereiteten Platten; die geraden Nummern enthielten die Aluminiumfolien in gleicher Größe wie die Platte, die ungeraden die V-förmigen Schablonen. Die Platten 1 bis 4 wurden im Freien, die Platten 5 bis 12 im Laboratorium aufbewahrt, die Platten 7 und 8 auch unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit. Die Platten 9 bis 12 wurden ferner der Einwirkung der γ-Strahlung der in der Versuchsreihe III näher beschriebenen Uranpechblende ausgesetzt.

Reihe IV wurde mit dem Aluminiumblech I, Reinheitsgrad von 99,46 %, Reihe V mit dem Aluminiumblech II, Reinheitsgrad 99,08 % angesetzt.

Da Herr Dr. *Dobler* brieflich den Einwand erhob, daß der kanalisierte Pankebach etwas anderes sei, als eine unterirdische

Wasserader im Gebirge, so wurde eine weitere Versuchsreihe im unmittelbaren Einvernehmen mit Herrn Dr. *Dobler*, Heilbronn, durchgeführt.

Herr Dr. *Dobler* bezeichnete mir in der Umgegend von Heilbronn eine ihm von früher bekannte unterirdische Wasserader, die er durch physiologische Einwirkung auf seine gewinkelten Arme erkundet hatte, und grenzte ihren Verlauf genau aus. Sie zieht nach *Dobler* etwa 500 m südlich vom Exerzierplatz Heilbronn (Meßtischblatt Heilbronn) in allgemeiner Richtung NO—SW. Auf diese Wasserader wurden etwa 100 m östlich der Straße Jägerhaus—Donnbronn (etwa beim „K" des Wortes „Krampf") die vorbereiteten Platten 5 cm tief in den Boden vergraben. Die Vergleichsplatten wurden, in gleicher Weise vorbereitet, 50 m nördlich der Wasserader ebenso vergraben.

Um die Einwirkung der Erdfeuchtigkeit von der Strahlung der angeblichen Wasserader unterscheiden zu können, wurden nach dem Vorschlage von Dr. *Dobler* 4 Platten außer in schwarzes Papier noch in Eisendrahtnetz gewickelt, das eine Maschenweite von 5 Maschen je Zentimeter hatte.

Die Platten 1 bis 8 wurden mit dickem Aluminiumblech der Lieferung III belegt, die Platten 9 bis 12 mit dem dünnen der Lieferung I von gleichem Reinheitsgrad.

Das schwarze Papier, mit dem die Platten doppelt umwickelt waren, wurde nach dem Versuch sofort im Laboratorium der Feuchtigkeitsbestimmung unterworfen. Die Platten wurden gemeinsam in einer großen Schale entwickelt, fixiert, gewässert und in einem großen Rahmen gleichzeitig kopiert.

Ergebnisse.

Versuchsreihe IV: (Siehe Abb. 2)

angesetzt am 8. April 1935 in Berlin.

Versuchsdauer: 36 h. Witterung: starker Regen. Verwendetes Aluminiumblech: Präparat I, Reinheitsgrad: 99,5 %, 0,1 mm stark.

A. Im Freien.

a) 10 cm tief vergraben.

Platte 1: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt des Papiers: 21,4 %
Befund: sehr schwach positiv. Anm. Nur auf dem Negativ bemerkbar.
Platte 2: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: 18,1 %
Befund: positiv.

b) im gemauerten Schacht, 1,50 m über dem starkfließenden Pankebach.

Platte 3: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt des Papiers: 16,6 %
Befund: negativ (Platte leicht verschleiert).

Platte 4: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: 14,7 %
Befund: positiv.

B. Im Laboratorium.

c) in bei 20° mit Wasserdampf gesättigter Luft.

Platte 5: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt des Papiers: 7,9 %
Befund: negativ (Platte leicht verschleiert).

Platte 6: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: 7,9 %
Befund: positiv, jedoch erheblich schwächer als bei Platte 2 und 4.

d) Im Exsiccator über geglühtem $CaCl_2$ als Trockenmittel.

Platte 7a: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt des Papiers: —
Befund: negativ.

Platte 8a: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: —
Befund: negativ.

e) mit Uranpechblende bestrahlt bei Gegenwart von Wasserdampf (20°).

Platte 9a: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt des Papiers: 5,9 %
Befund: negativ.

Platte 10a: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: 6,5 %
Befund: positiv, die Schablone erscheint als Schatten.

f) wie e) bestrahlt unter Ausschluß der Feuchtigkeit im Exsiccator.

Platte 11a: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt des Papiers: —
Befund: negativ.

Platte 12a: V-förmige Schablone
Wassergehalt: —
Befund: negativ, die Schablone erscheint als Schatten, wie zu erwarten war.

Reihe IV.

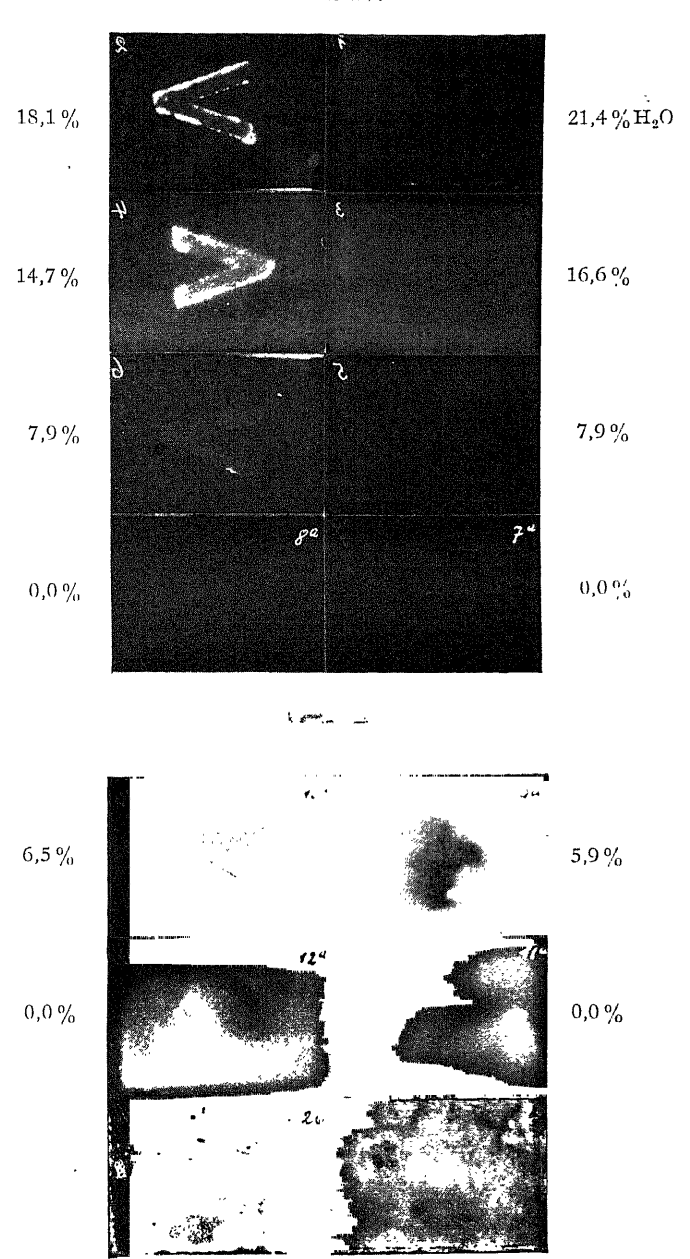


Abb. 2.

g) Al-Blech mit Hg_2Cl_2 aktiviert in bei 20° gesättigter Luft.

Platte 25: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt: nicht bestimmt
Befund: Das Zeichen AL kommt deutlich heraus, jedoch in diesem Fall als Schatten auf hellem Grunde.

Anmerkung: Das Zeichen AL steht auf der Abb. 2 versehentlich auf dem Kopf (ΊV).

Platte 26: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: nicht bestimmt
Befund: positiv.

Die Versuche der Reihe IV zeigen völlig eindeutig:

1. daß der Effekt nur bei den V-Schablonen deutlich eintritt, daß also durch unmittelbare Berührung der frisch geritzten Ränder des Blechs mit der lichtempfindlichen Schicht der Effekt außerordentlich verstärkt wird,
2. daß bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit der Effekt nicht eintritt,
3. daß der Effekt um so stärker wird, je feuchter das Umhüllungspapier ist,
4. daß durch die Einwirkung von γ-Strahlen die Schwärzung nicht verstärkt wird,
5. daß die Einwirkung der γ-Strahlen sich qualitativ von der Einwirkung des sich aus dem Aluminium und dem Wasserdampf der Luft bildenden Wasserstoffsuperoxyds unterscheidet,
6. daß durch Hg_2Cl_2 aktiviertes Aluminium denselben Effekt gibt, daß also die Schwärzung chemisch bedingt ist.

Versuchsreihe V: (Siehe Abb. 3 und 4)

angesetzt am 10. April 1935 in Berlin

Versuchsdauer: 26 h. Witterung: heiter. Boden stark durchfeuchtet. Verwendetes Aluminiumblech: Präparat II, Dicke 0,1 mm.

A. Im Freien.

a) in feuchter Erde vergraben

Platte 13: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt des Papiers: nicht bestimmt
Befund: negativ.
Platte 14: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: 14,4%
Befund: positiv, die hellen Schlieren sind durch tropfbar flüssiges Wasser, das sich auf der Platte kondensiert hatte, hervorgerufen.

Reihe V.

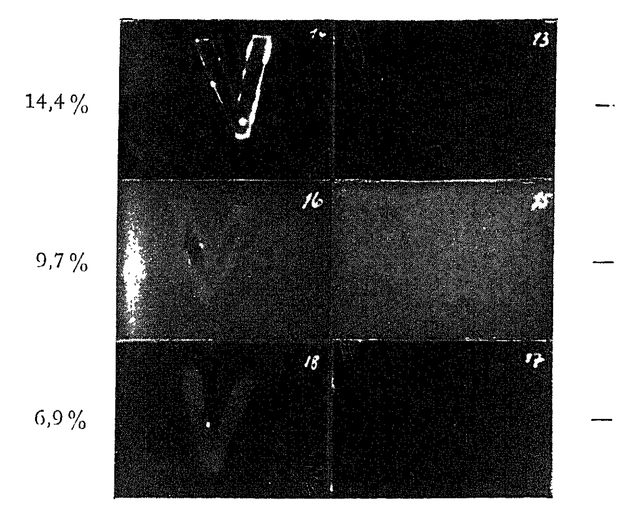


Abb. 3.

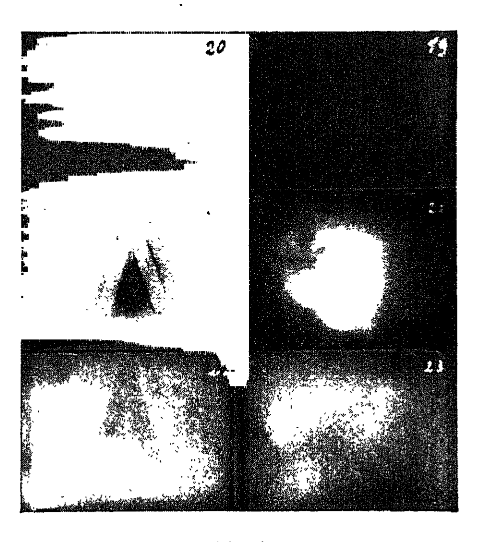


Abb. 4.

b) 1,50 m über fließendem Pankebach.

Platte 15: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Wassergehalt des Papiers: nicht bestimmt
Befund: Platte leicht verschleiert, das Zeichen AL kommt zwar heraus, jedoch diesmal dunkel als Schatten auf der leicht verschleierten Platte. (Anm. Nur auf dem Negativ feststellbar.)

Platte 16: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: 9,7 %
Befund: positiv, jedoch schwächer als bei Platte 14.

B. Im Laboratorium.

c) in bei 20° mit Wasserdampf gesättigter Luft.

Platte 17: Folie 6×9
Wassergehalt des Papiers: nicht bestimmt
Befund: negativ.
Platte 18: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: 6,9 %
Befund: positiv, erheblich schwächer als bei Platte 14.

d) im Exsiccator mit Trockenmittel.

Platte 19: Folie 6×9
Wassergehalt des Papiers: —
Befund: negativ.
Platte 20: V-förmige Schablone
Wassergehalt des Papiers: —
Befund: positiv, jedoch im entgegengesetzten Sinne; das V erscheint mit hellen, scharfen Rändern auf der leicht verschleierten Platte. (Anm. Nur am Negativ zu beobachten.)

e) mit Pechblende bestrahlt in feuchter Luft (20°).

Platte 21: Folie 6×9
Befund: negativ.
Platte 22: V-förmige Schablone
Befund: positiv, die Schablone erscheint als Schatten.

f) bestrahlt unter Ausschluß der Feuchtigkeit.

Platte 23: Folie 6×9
Befund: negativ wie bei Platte 21.
Platte 24: V-förmige Schablone
Befund: negativ, die Schablone erscheint als Schatten.

Die Ergebnisse der Reihe V sind im allgemeinen die gleichen wie die der Reihe IV. Das technische Aluminiumblech verhält sich hier nicht anders als das chemisch reine Aluminiumblech. Die Stärke der Schwärzung auf den Platten der Reihe V ist mit der der Reihe IV nicht vergleichbar, weil die Platten der Reihe V naturgemäß nicht gemeinsam mit den Platten der Reihe IV ent-

wickelt, fixiert und kopiert werden konnten. Das Zeichen AL kommt auf der Platte 15 auffälligerweise im entgegengesetzten Sinne heraus; die Platte 15 ist an den geritzten Stellen weniger verschleiert als an den übrigen Flächen, so daß das Zeichen AL als schwacher Schatten auf der leicht verschleierten Platte erscheint. — Besonders merkwürdig ist der Befund, den Platte 20 zeigt. Aus welchen Gründen hier der umgekehrte Effekt auftritt, ist zunächst nicht verständlich.

Versuchsreihe VI: (Siehe Abb. 5 und 6)

angesetzt in Heilbronn am 30. April 1935
Untersuchungsdauer: 23 h. Witterung: zeitweise Regen.
Verwendetes Aluminiumblech: Präparat III. Reinheitsgrad 99,5 %, 1 mm stark.

A. Mit 1 mm starkem Aluminiumblech.

a) Über der von Dr. Dobler bezeichneten „Wasserader".

Platte D 1: Folie 6×9 mit Zeichen AL
Befund: negativ.
Platte D 2: V-förmige Schablone
Befund: positiv.

b) in feuchtem Waldboden, 50 m von der „Wasserader" entfernt.

Platte D 3: Folie 6×9
Befund: negativ.
Platte D 4: V-förmige Schablone
Befund: positiv, stärker als bei Platte D 2.

B. wie A und außerdem mit Eisennetz umwickelt.

c) über der von Dr. Dobler bezeichneten „Wasserader".

Platte D 5: Folie 6×9
Befund: negativ.
Platte D 6: V-förmige Schablone
Befund: positiv, jedoch schwächer als bei Platte D 2.

d) in feuchtem Waldboden wie unter b), 50 m von der „Wasserader" entfernt.

Platte D 7: Folie 6×9
Befund: negativ.
Platte D 8: V-förmige Schablone
Befund: positiv, etwas stärker als bei Platte D 6.

C. Verwendetes Aluminiumblech: Präparat II, 0,1 mm stark.

e) über der gleichen „Wasserader".

Platte D 9: Folie 6×9

Befund: negativ.

Platte D 10: V-förmige Schablone

Befund: sehr schwach positiv, die angedeutete Schwärzung kommt auf der Kopie nicht mehr heraus, wenn die Platten gleichzeitig kopiert werden.

f) in feuchtem Boden, 50 m von der „Wasserader" entfernt.

Platte D 11: Folie 6×9

Befund: negativ.

Platte D 12: V-förmige Schablone

Befund: sehr schwach positiv, etwa in gleicher Stärke wie Platte D 10. (Anm. nur am Negativ feststellbar.)

Die Versuche in Heilbronn zeigen zunächst grundsätzlich das gleiche wie die Versuche auf dem Grundstück der Geologischen Landesanstalt in Berlin, daß nämlich der Effekt immer dann eindeutig positiv ausfällt, wenn die V-förmige Aluminiumschablone benutzt wurde. Sie zeigen ferner, daß für die Stärke der Einwirkung bei gleicher Einwirkungszeit auch die Dicke des verwendeten Aluminiumblechs von Einfluß ist.

Der Effekt, der über der „Wasserader" auftritt, ist in keinem Falle stärker als der abseits der „Wasserader".

Bemerkenswert ist, daß die Platten D 6 und D 8, die in Eisendrahtnetz eingewickelt waren, erheblich weniger geschwärzt sind als die anderen Platten. Dr. *Dobler* führt diesen Unterschied darauf zurück, daß bei den Platten D 6 und D 8 lediglich die Erdfeuchtigkeit einwirken konnte, weil die „Millimeter- bis Dezimeterwellen" der angeblichen unterirdischen „Wasserader" durch das Eisendrahtnetz abgeschirmt werden. Tatsächlich war deutlich wahrzunehmen, daß das schwarze Papier der mit Eisennetz eingewickelten Platten erheblich weniger feucht war als das der Platten, bei denen der feuchte Erdboden mit dem schwarzen Umhüllungspapier unmittelbare Berührung hatte. Die Erklärung von Dr. *Dobler* erweist sich auch deshalb als irrtümlich, weil in allen Fällen die Platten, die 50 m von der „Wasserader" entfernt ausgelegt waren, keine geringere Schwärzung zeigten als die Platten, die unmittelbar über der angeblichen „Wasserader" vergraben waren.

Reihe VI.

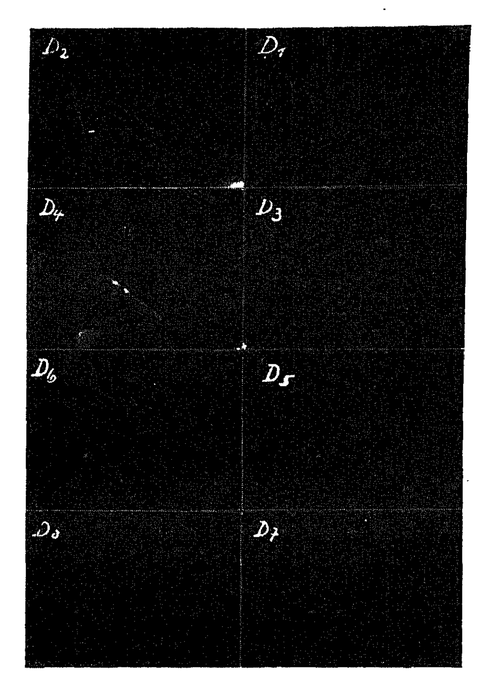


Abb. 5.

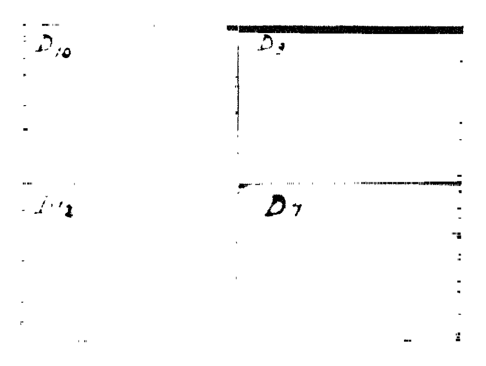


Abb. 6.

Alle Versuche ergaben zusammengefaßt folgendes:

Der Grad der Schwärzung der photographischen Platte nimmt also mit zunehmender Feuchtigkeit zu; der Effekt bleibt aus, wenn die Feuchtigkeit ausgeschlossen wird und wird durch Einwirkung radioaktiver Substanzen nicht verstärkt. Ebensowenig wirken die von der angegebenen unterirdischen Wasserader angeblich ausgesendeten „Millimeter- bis Dezimeterwellen".

Wir kommen nun zu den physiologischen Konsequenzen, die von den Vertretern der Erdstrahlen-Hypothese für die landwirtschaftlichen Kulturpflanzen gezogen worden sind[6].

Prof. Dr. *E. Gäumann*[7] (Zürich) hat die Einwirkung von durch die Wünschelrute festgestellten „Erdstrahlen" auf den Pflanzenwuchs durch Vegetationsversuche mit Cosmeen, Tagetes, Zwiebelkraut, Zwiebeln, Senf, Hafer nachgeprüft. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Ergebnisse der Feldversuche 1934 auf dem Zollikerberg.
Trockensubstanzertrag.

Kultur	Differenz zwischen „Bestrahlt" und „Unbestrahlt"	Mittlerer Fehler der Differenz
Cosmeen	— 17,1 g — 34,4 g	± 16,5 ± 15,9
Tagetes	+ 13,6 g + 14,1 g	± 10,4 ± 6,7
Zwiebelkraut	— 10,4 g + 9,7 g	± 7,6 ± 5,1
Senf	— 16,4 g — 26,9 g	± 8,8 ± 11,6
Hafer	— 20,7 g — 47,5 g	± 18,8 ± 20,7
Zwiebeln (Grüngewicht)	—343 — 1	± 99,4 ±108,1

[6]) Vgl. Deutsche Landw. Presse 63. Jahrg. Nr. 3 und 4 [1936].
[7]) Phytopathol. Z. 1935, Heft 2, S. 189.

E. Gäumann schließt aus diesen Versuchen, daß „die Wachstumsstörungen innerhalb der ‚Erdstrahlenzone' auf dem Zollikerberg durch die Feldversuche des Jahres 1934 im großen und ganzen bestätigt" werden, obwohl er selbst folgendes feststellt: „Cosmeen, Senf und Hafer lieferten in ihren Trockensubstanzernten Mindererträge von 5 bis 15%. Tagetes scheint umgekehrt durch die ‚Erdstrahlen' in ihrem Wachstum gefördert zu werden. Die Setzzwiebeln endlich lieferten kein eindeutiges Ergebnis."

Nach meiner Auffassung sind die erhaltenen Differenzen infolge der großen Schwankungen nicht gesichert:

1. Bei Cosmeen, Tagetes, Zwiebelkraut, Hafer, also der Mehrzahl der Versuchspflanzen, liegt stets eine von den Parallelversuchsreihen mit ihrem Ausschlag sehr nahe dem einfachen mittleren Fehler, also innerhalb der Fehlergrenze;
2. bei Tagetes liegt der Ausschlag in der entgegengesetzten Richtung und
3. beim Zwiebelkraut in beiden Richtungen entsprechend dem Plus-Minus-Vorzeichen des mittleren Fehlers.

Die Versuchsergebnisse sind deshalb als nicht eindeutig zu bezeichnen. Da nur Reaktion, Kalk und Humusgehalt der Böden bestimmt worden sind, muß die Frage offen bleiben, ob nicht andere Wachstumsfaktoren, z. B. der verschiedene Nährstoffgehalt des Bodens, die Ausschläge bewirkt haben. Die Vermutung ist sehr naheliegend, daß es nicht gelingen konnte, auf den Liliputparzellen von nur 0,25 m² Größe die kräftige Stallmistgabe gleichmäßig zu verteilen. *Gäumann* selbst weist darauf hin, daß ferner der Boden frisch rigolt worden ist und daß dadurch die starken Schwankungen im Ertrage bedingt sein können; er hatte wohl auch selbst Zweifel über die Auswertbarkeit seiner Versuche, denn er schreibt auf S. 190 folgendes: „Werden diese Wachstumsabweichungen wirklich durch ‚Erdstrahlen' verursacht oder werden sie nicht vielmehr durch chemische Besonderheiten des fraglichen Bodenstreifens hervorgerufen, welche Besonderheiten durch die eingangs zitierten Globalanalysen nicht erfaßt wurden?" Aus diesem Grunde wurden von ihm auch Gefäßversuche angestellt, nachdem der Rutengänger zuvor festgestellt hatte, daß die Vegetationshalle nebst Gleisanlage „strahlungsfrei" war. Bei diesen Versuchen, die wiederum ohne Ausgleich der Nährstoffmengen angestellt wurden, zeigte es sich, daß bei Cosmeen, Senf und Hafer der gleiche Minderertrag auf den Bodenproben eintrat, die aus der „bestrahlten" Zone

stammten. Die Versuchsfehler lagen hier in normalen Grenzen. Tagetes, die im Feldversuch auf der „bestrahlten" Zone einen Mehrertrag erbracht hat, zeigte im Topfversuch keine Unterschiede zwischen „bestrahlt" und „unbestrahlt". Aus diesen Ergebnissen zieht *Gäumann* folgenden Schluß: „Wollte man annehmen, daß die Ertragsstörungen, die auf dem Zollikerberg bei Cosmeen, Senf und Hafer im Strahlungsgebiet tatsächlich vorhanden sind, unmittelbar durch Einwirkung der Erdstrahlen hervorgerufen wurden, so müßte dieser wachstumshemmende Einfluß in der strahlungsfreien Versuchsanlage der Technischen Hochschule ausbleiben. Das tut er aber nicht .... Die Schlußfolgerung scheint daher gerechtfertigt zu sein, daß der .... beobachtete Ertragsrückgang nicht primär durch die in jener Zone nachgewiesenen Erdstrahlen bedingt war, sondern primär durch Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung des Bodens (z. B. Mangel an seltenen Nährstoffen, wie Bor und Mangan) ...."

Nach meiner Auffassung erscheint es zunächst nicht notwendig, auf seltene Nährstoffe zurückzugreifen; die Annahme, daß es sich um ausgesprochenen Nährstoffmangel handelt, liegt m. E. zunächst näher, weil bei Senf selbst auf dem unbestrahlten Boden nur 7,7 g und bei Hafer nur 20,7 g Trockensubstanz in 5-kg-Gefäßen geerntet worden sind und weil Wachstum und Aussehen von Senf und Hafer wohl die Veranlassung waren, daß diesen Kulturen erst 16 Tage vor der Ernte (!) die bis dahin vorenthaltene Düngung verabreicht worden ist. Mit größter Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, daß sowohl die Feld- als auch die Gefäßversuche zu sicheren Schlüssen geführt hätten, wenn in einer weiteren Parallelreihe auch für ausgeglichene Nährstoffverhältnisse Sorge getragen worden wäre.

Zusammenfassung.

Strahlungen unterirdisch fließenden Wassers „bzw. Strahlungen, die den Ausschlag der Wünschelrute bedingen, sind bisher durch objektive Methoden nicht festgestellt"; der von Dr. *Dobler* angegebene Nachweis hängt eindeutig von der Gegenwart der Bodenfeuchtigkeit ab und wird weder durch Radioaktivität noch durch „Millimeter- bis Dezimeterwellen", die von unterirdischen Wasseradern ausgehen sollen, verstärkt. Infolgedessen sind alle Beobachtungen über Wuchsstörungen bei Pflanzen durch diese „Strahlung" ebenso unbewiesen.

Aus der Praxis der Bodenuntersuchung.

Von Privatdozent Dr. L. SCHMITT.

Wenn heute die deutsche Landwirtschaft etwa 80% unseres Nahrungsbedarfs aus den Erzeugnissen des deutschen Bodens zu decken vermag, so ist diese gewaltige Leistung neben anderen Kulturmaßnahmen ohne Zweifel zum großen Teil der Verwendung von Wirtschafts- und Handelsdüngemitteln zu verdanken. Die richtige und sachgemäße Düngung, worunter die Versorgung des Bodens besonders mit Humus, Stickstoff, Kali, Phosphorsäure und Kalk zu verstehen ist, bildet sonach ein Geheimnis des Erfolges der Landwirtschaft; denn fehlt einer dieser Stoffe im Boden, gerät er ins Minimum, dann sind — selbst wenn die anderen Wachstumsfaktoren wie Licht, Wärme, Kohlensäure und Wasser sich im Optimum befinden — höchste Ernten, die wir heute mehr denn je aus nationalpolitischen Gründen benötigen, nicht zu erzielen.

Die praktische Landwirtschaft stellt daher ob der weittragenden Folgen falscher Düngungsmaßnahmen die Frage nach dem Nährstoff- und Fruchtbarkeitszustand des Bodens.

Agrikulturchemie und Bodenkunde sahen deshalb von Anbeginn an in der Ermittlung dieser Bodeneigenschaft eine ihrer Hauptaufgaben. Wie ernst es diesen um die Lösung der volkswirtschaftlich so bedeutsamen Aufgabe stets war, kennzeichnen die Worte von *E. Blanck* (1), wenn er sagt: „Die Geschichte der Agrikulturchemie ist die Entwicklung unserer Kenntnis von der Feststellung des Bodendüngebedürfnisses, denn in diesem Problem laufen gewissermaßen alle Fäden agrikulturchemischen Wissens, soweit es sich um Boden und Pflanze handelt, zusammen."

Wie schwierig die gestellte Aufgabe ist, kann man schon ermessen, wenn man die seltene Mannigfaltigkeit der Böden, den häufigen Wechsel der örtlichen Bedingungen und die unterschiedlichen Ansprüche der verschiedenen Kulturpflanzen an die Nährstoffe ins Auge faßt. Wenn nun — wie *Honcamp* (2) als namhafter Vertreter der Agrikulturchemie selbst betont — „die vielen Bemühungen der Agrikulturchemie, das Nährstoffbedürfnis eines Bodens durch die chemische Untersuchung der auf dem Boden gewachsenen Pflanze oder durch die chemische Bodenanalyse oder auf biologischer und chemisch-pflanzenphysiologischer Grundlage festzustellen, bislang noch zu keinem restlos befriedigenden Ergebnis geführt haben", so ist damit wohl noch nicht die Berechtigung gegeben, wie dies kürzlich geschah, zu behaupten, daß

Agrikulturchemie und Bodenkunde wohl im Laufe der letzten Jahrzehnte eine ansehnliche Zahl von Methoden zur Erfassung des Reaktions- und Nährstoffzustandes ausgearbeitet haben, die große landwirtschaftliche Praxis jedoch bisher wenig Nützliches hiervon gehabt habe, weil es den Vertretern dieser Wissenschaft angeblich wegen mangelnder Verbindung mit der Landwirtschaft in nur ungenügendem Maße gelungen sei, die Ergebnisse schnell und sicher auf die Praxis zu übertragen.

Wenn wir selbst auch wissen, daß nur der solche Behauptungen aufstellen kann, der die ungeheuren Schwierigkeiten nicht kennt, die sich tagtäglich der Untersuchung und der Erforschung des großen Unbekannten, des Bodens, in den Weg stellen, so glaube ich doch, einmal — soweit dies die zur Verfügung stehende Zeit erlaubt — schildern zu müssen, wie die allgemeine Bodenuntersuchung an unserer Anstalt gehandhabt wird. Es wird sich bei gleichzeitiger Hervorhebung von nur einigen der zahlreichen Schwierigkeiten, die bei der Übertragung ihrer Ergebnisse auf die landwirtschaftliche Praxis auftreten können, sodann zeigen, daß wir keine „Analysenknechte des toten Bodens" sind, sondern bei lebendiger Verbindung zwischen Laboratorium und Praxis uns über die durch die Analysen erhaltenen Zahlen andere Gedanken machen müssen wie z. B. bei der Anfertigung einer einfachen Dünge- oder Futtermittelanalyse.

1. Die Ermittelung des Kalkbedarfs.

In Ansehung der Tatsache, daß das Wachstum unserer landwirtschaftlichen Kulturen und die Wirkungsfähigkeit unserer Düngemittel stark von dem Reaktions- und Kalkzustand des Bodens abhängen, legen wir besonderen Wert auf die Ermittelung des Kalkbedarfs des Bodens. Unsere landwirtschaftlichen Kulturpflanzen stellen an die Reaktion des Bodens verschiedene Ansprüche und haben je nach Pflanzenart ihr bestes Wachstum im schwach alkalischen, neutralen und schwach sauren Reaktionsgebiet. Wird die Bodenlösung stärker sauer, so kann es zu erheblichen Wachstumsstörungen und schweren Ertragsverlusten kommen. Dies rechtzeitig erkannt zu haben, darf sich unsere Wissenschaft als ein großes Verdienst der jüngsten Zeit anrechnen; denn es besteht darüber kein Zweifel, daß unsere Ernteerträge in allerkürzester Zeit — und zwar nicht nur zum Schaden unserer Landwirtschaft, sondern auch zum schweren Nachteil unseres ganzen Volkes — zurückgegangen wären, wenn nicht

durch Schaffung entsprechender Untersuchungsmethoden Mittel und Wege zur Beseitigung der Bodenacidität gewiesen worden wären. Erst nachdem die Agrikulturchemie mit dieser Erkenntnis „ihren dritten großen Schritt", wie sich der Altmeister unserer Wissenschaft, *A. Meyer*, treffend ausdrückte, zum Segen unseres Volkes getan hatte, konnten in allen Teilen Deutschlands, besonders in den letzten 2 Jahren, durch die Initiative des Reichsnährstandes systematische Untersuchungen über den Aciditätszustand und den Kalkbedarf unserer Böden eingeleitet werden.

Auf der letzten Hauptversammlung in Köln hatte ich Gelegenheit, über unsere planmäßigen Kalkuntersuchungen zu berichten, die wir im Rahmen des Generalkulturplans für das hessische Ried unter Einschaltung des freiwilligen Arbeitsdienstes durchführen. Auf diese Untersuchungen brauche ich daher nicht näher einzugehen, sondern möchte nur Ihre Aufmerksamkeit auf das hier aufliegende Kartenmaterial lenken, um einen Begriff zu geben, welche Arbeit zu leisten war, um nur von einer Gemarkung den Kalkbedarf aller Ackerstücke festzustellen, kartenmäßig zur Darstellung zu bringen und mit welcher Sorgfalt — unter Einsatz geringster Mittel — die Karten angefertigt wurden. In dieser Hinsicht kann uns also ein Vorwurf, daß der Bauer und Landwirt nichts von unseren Methoden hat, bestimmt nicht treffen. Nahezu 40 dieser Kartenwerke, aus etwa 3000 Einzelkarten bestehend, wurden im Verlauf von 18 Monaten angefertigt, um nunmehr der bäuerlichen Praxis über die Wirtschaftsberatungsstellen überwiesen zu werden.

Aus den einzelnen Flurkarten ist zu erkennen, wie stark parzelliert unser Land ist, also eine große Anzahl von Bodenuntersuchungsstellen notwendig wäre, um innerhalb absehbarer Zeit alle Böden von Hessen-Nassau zu untersuchen. Die Schwierigkeiten werden in unserem Dienstbereich noch dadurch vergrößert, daß wir uns nicht mit der alleinigen Bestimmung der p_H-Zahl zur Ermittlung des Kalkbedarfs begnügen können. Da diese Frage vor kurzem wieder aufgerollt wurde, sei es mir gestattet, an praktischen Beispielen zu zeigen, welchen Gefahren eine untersuchende Stelle ausgesetzt sein kann, wenn sie ihre Beratungen über die Höhe des Kalkbedarfs ausschließlich auf Grund von p_H-Bestimmungen vornimmt. Wenn die eingangs erwähnte Behauptung für manche Fälle zutrifft, so kann ein etwa bekannt gewordener geringer Erfolg oder gar Mißerfolg einer Kalkdüngung auf den Umstand zurückgeführt werden, daß die Höhe der Kalkgabe sich auf alleinige p_H-Bestimmungen gründete.

Die Schuld solcher Mißerfolge trifft aber dann nicht die Wissenschaft, sondern doch nur die Stellen, die Methoden anwenden, ohne ihren tieferen Sinn und eigentlichen Zweck erkannt zu haben.

Zwei praktische Beispiele aus unseren Versuchen sollen diese Dinge näher beleuchten:

Ernten auf zwei Böden bei gleicher Düngung unter fast gleichen Klimaverhältnissen.

Jahr	Boden A p_H : 4,05		Boden B p_H : 3,86		Mehr auf Boden B	
	Stroh	Körner	Stroh	Körner	Stroh	Körner
1927....	40,3 dz	17,9 dz	54,2 dz	28,8 dz	13,9 dz	10,9 dz
1928....	58,8 dz	30,5 dz	62,5 dz	32,6 dz	3,7 dz	2,1 dz

Obwohl also nach der p_H-Zahl der Boden A weniger stark versauert war und ein geringerer Kalkbedarf vorlag, brachte der Boden B bei gleicher Stärke und Form der Düngung und bei fast gleichen klimatischen Verhältnissen in den beiden Jahren 17,6 dz Stroh und 13,0 dz Roggenkörner mehr als Boden A.

Während der Roggen auf dem Boden mit einer p_H-Zahl von 3,86 noch keine Säureschäden aufwies, war der des Bodens A mit einer p_H-Zahl von 4,05 besonders im Jahre 1927 stark säuregeschädigt. Boden A sprach auf eine Kalkdüngung so gut an, daß der Körnerertrag von 17,9 auf 31,9 dz stieg. Boden B mit einem „einen stärkeren Kalkbedarf anzeigenden p_H-Wert" reagierte dagegen beim Anbau von Roggen praktisch nicht auf eine Kalkdüngung, sondern in anderen Jahren nur zu Gerste, aber auch hierzu weniger als Boden A.

Eine sich auf die alleinige Bestimmung der p_H-Zahl stützende Beratung über die Höhe der Kalkdüngung hätte sich also in diesem nicht vereinzelten Fall zu einem für Untersuchungsstelle und landwirtschaftlichen Betrieb empfindlichen Fehlschlag ausgewirkt.

Wie ist dieser „scheinbare Widerspruch" zu erklären?

Betrachten wir zuerst die in folgender Übersicht verzeichneten Ergebnisse der von beiden Böden durchgeführten Schlämmanalysen, die zur Bestimmung der Korngröße der einzelnen Bodenbestandteile dienten.

Schlämmanalysen von Boden A und B nach *Schöne*.

	Korngröße (mm)					Fraktion unter 0,05
	>0,2	0,2—0,1	0,1—0,05	0,05—0,01	< 0,01	
Boden A (pH : 4,05) ...	39,30	46,98	4,74	3,40	5,58	**8,98**
Boden B (pH : 3,86) ...	30,78	7,20	12,94	26,89	22,19	**49,08**

Nach den Untersuchungen von *Daikuhara* (3) kommen als Träger der Bodenacidität nicht die groben Bodenbestandteile, die wir inaktiv nennen, in Betracht, sondern hauptsächlich die die zeolithischen Silicate und die Humate enthaltenden Feinerdebestandteile, sobald sie in einem gewissen Grade entbast sind. Wir bezeichnen diese deshalb als den aktiven Bodenbestandteil. Wir glauben, den aktiven Bodenbestandteil in den Teilchen kleiner als 0,05 mm suchen zu müssen, was auch im Einklang mit den Untersuchungen von *E. Rauterberg* (4) steht, der fand, daß sich in den Bodenteilchen größer als 0,05 mm fast keine Phosphorsäure mehr befindet.

Die Bodenversauerung ist nach *Kappen* (5) der Verarmung der zeolithischen Silicate und der Humate an basischen Stoffen gleichzusetzen. Der Versauerungszustand und damit der Kalkbedarf eines Bodens ist nicht nur von der Menge, sondern auch von dem Abbaugrad der Zeolithe und Humate abhängig. Dieser Zustand ist deshalb nur dann vollständig charakterisiert, wenn man die Menge dieser Stoffe oder überhaupt des zum Ionenaustausch befähigten Materials und dazu noch den Grad seiner Verarmung an Basen kennt.

Betrachten wir unter Beachtung dieser Gesichtspunkte die obige Aufstellung, dann erkennen wir, daß Boden A eine wesentlich geringere Menge an Zeolithen und Humaten, an Feinerdebestandteilen (unter 0,005 mm) besaß, die aber weiter abgebaut waren als die von Boden B. Boden B besaß nach der Schlämmanalyse eine mehr als 5mal so große Menge an feinen Teilchen, die jedoch nicht so stark abgebaut waren.

Die in nächster Übersicht verzeichnete Gegenüberstellung der erhaltenen Werte für die Austausch- und hydrolytische Acidität, die wir titrimetrisch nach der Behandlung des Bodens mit einer Lösung von KCl und Ca-Acetat erfassen und der Pufferfläche nach *Jensen* lassen diese Unterschiede noch deutlicher in Erscheinung treten.

p_H	Austausch-Acidität $y_1 \cdot 3,5$ cm³	Hydrolytische Acidität $y_1 \cdot 2$	Pufferfläche cm²
Boden A. 4,05	17,15	28,0	3,4
Boden B. 3,86	32,20	41,8	8,4

Dieses praktische Beispiel, das sich noch um viele vermehren ließe, zeigt, daß die alleinige p_H-Bestimmung uns nur dann etwas Sicheres sagen kann, wenn wir ziemlich gleichartige Böden innerhalb einer Meßreihe untersuchen, deren Kalkbedarf noch auf anderem Wege ermittelt wurde. Wechselt innerhalb eines Gebietes der Boden sehr stark, wie dies in unserem Dienstbereich (schon an der seltenen Buntheit der geologischen Karte ersichtlich) der Fall ist, dann vermag uns nach unseren Erfahrungen die gleichzeitige Bestimmung der Austausch- und hydrolytischen Acidität mit der Feststellung der p_H-Zahl vor peinlichen Fehlschlägen zu bewahren.

In besonders auffallender Weise wurde uns dies vor Augen geführt, als wir nach der Übernahme des Regierungsbezirks Wiesbaden durch die Landesbauernschaft Hessen-Nassau mit unseren Reaktionsmessungen in verschiedenen Gemarkungen des Westerwaldes und des Taunus einsetzten. Zur Einleitung dieser Arbeiten war es für uns zuerst wichtig, daß die bäuerlichen Werkschulen, auf deren Mitarbeit wir größten Wert legten, uns die Gemarkungen namhaft machten, die auf Grund schon beobachteter oder vermuteter Säureschäden, von festgestellten Säureleitpflanzen und zurückgehenden Ernten derartige Untersuchungen besonders notwendig hatten. Wie aus der folgenden kleinen Aus-

Reaktionszahlen einiger Böden aus Gemarkungen von Nassau.

Nr.	p_H (KCl)	Nach dem p_H-Wert (Kalkbedarf)	Austauschsäure cm³	Hydrolytische Säure cm³	Tatsächlicher Kalkbedarf
3	5,48	gering	17,50	49,0	stark
16	5,74	gering	26,95	57,6	sehr stark
33	5,54	gering	30,80	73,0	sehr stark
45	4,89	mittel	23,45	56,0	sehr stark
46	4,84	mittel	32,20	61,1	sehr stark
47	5,09	mittel	32,90	51,6	sehr stark
44	4,87	mittel	30,10	52,0	stark
24	5,46	gering	10,50	36,8	stark

wahl von Bodenproben zu entnehmen ist, erhielten wir bei deren Untersuchung Ergebnisse, die uns anfänglich sehr rätselhaft erschienen und ziemliche Kopfschmerzen bereiteten.

Eine Erklärung der von den Wirtschaftsberatern beobachteten Säureerscheinungen, verbunden mit zurückgehenden Ernten, konnte uns sonach in zahlreichen Fällen durch die alleinige Feststellung des p_H-Wertes nicht gegeben werden. Nach deren Ergebnissen konnte den Bauern dieser armen nassauischen Gebirgsgemarkungen nur gesagt werden, daß der Kalkbedarf ihrer Böden nur gering bis mittel war. Erst die gleichzeitig durchgeführten Bestimmungen der Titrationsacidität gaben ein wahres Bild über die trostlosen Verhältnisse.

Der aktive Bodenbestandteil dieser mittelschweren, teils stark durchlässigen Gebirgsböden war bei den herrschenden starken Niederschlägen schon weitgehend entbast. Die dortigen viehstarken Kleinbetriebe hatten jedoch dafür gesorgt, daß die untersuchten Ackerstücke zu Kartoffeln eine überaus starke Stallmistdüngung bekommen hatten. Die Entnahme und Untersuchung der Böden erfolgte nach der Kartoffelernte.

Nun geht aus den Untersuchungen von *K. Boresch* und *R. Kreyzi* (6) und unseren eigenen langjährigen Feldversuchen hervor, daß eine Stallmistdüngung die p_H-Zahl vorübergehend nach der weniger stark sauren Seite zu zu verschieben vermag. Erst wenn die Umsetzungsprodukte des Stallmistes im Boden verschwunden sind, zeigt die p_H-Zahl den wahren Säurezustand wieder an.

Wann wissen wir aber, ob und zu welcher Zeit ein Boden mit Stallmist gedüngt wurde? Wann ist dann der richtige Zeitpunkt der Probenahme, damit uns die Umsetzungsprodukte des Stallmistes nicht derartige unangenehmen Streiche spielen können.

Diese fast alltäglich vorkommenden, praktischen Beispiele beweisen wohl schon zur Genüge, mit welchen Schwierigkeiten der Bodenkundler allein bei der Ermittlung des Kalkbedarfs des Bodens zu rechnen hat, die er nicht oder nur unvollkommen zu beheben vermag, wenn er sich nur auf seine Laboratoriumstätigkeit beschränkt. Es ist deshalb auch recht gefährlich, einen Boden nur unter einer laufenden „toten Einsendungs-Nummer" im Laboratorium zu untersuchen. Der Untersuchende, der auch die notwendigen Ratschläge zu geben hat, muß vielmehr „die Geschichte des Bodens", wie sie durch die Düngungsmaßnahmen des Betriebsleiters in den letzten Jahren gestaltet wurde, möglichst weitgehend kennen.

Wir schlagen daher seit zwei Jahren in Hessen-Nassau bei unseren außerhalb des Generalkulturplans liegenden Arbeiten folgenden Weg ein:

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß unser Land derart stark parzelliert ist, daß es vorläufig unmöglich ist, alle Gemarkungen planmäßig Acker für Acker zu untersuchen. Wir haben nun gefunden, daß es schon einen Fortschritt bedeutet, wenn im Verlauf eines Jahres — durch Untersuchen einer größeren Anzahl von Proben aus einer Gemarkung — eine Übersicht über die Reaktionsverhältnisse möglichst vieler Gemarkungen gewonnen wird. Zu diesem Zweck begeben sich geeignete Arbeitskräfte der Versuchsstation oder der zuständigen bäuerlichen Werkschule und Beratungsstelle zu dem Ortsbauernführer und stellen mit diesem eine Kommission von Bauern zusammen, die die Boden- und Anbauverhältnisse der Gemarkung gut kennen. Unter deren Mitwirkung werden sodann je nach Größe der Gemarkung und der vorliegenden Verhältnisse an 100, 200 und mehr Stellen Bodenproben genommen, die sodann in der Versuchsstation untersucht werden.

Wie aus den nachstehenden Beispielen zu entnehmen ist, wird von jeder Probe durch Ermittelung der zuletzt angewendeten Dünger und der angebauten Pflanzen die „Geschichte des Bodens" niedergeschrieben. Kann dies bei der Probenahme nicht vollständig geschehen, dann werden diese Erhebungen beim Bauern selbst vorgenommen oder man trifft sich am Abend im Dorfwirtshaus, wobei sich meist ein reger Meinungsaustausch entwickelt, der für beide Teile manche wertvolle Anregung zu geben vermag.

Man kann selbstverständlich nicht in den Untersuchungsberichten nur die Zahlen für die Titrationsacidität und die p_H-Werte eintragen, um dem Bauern und Landwirt zu sagen, wie es um den Kalkbedarf des Bodens bestellt ist. Ein solches Vorgehen würde nur Verwirrung schaffen. Durch besondere Zeichen versuchen wir daher, die Ergebnisse der Reaktionsmessungen auf die Praxis zu übertragen. Aus der Anzahl und der Farbe der Punkte läßt sich auf einfachste Weise die Stärke der Versauerung und notwendige Höhe der Kalkdüngung ersehen.

Wenn uns auch die ermittelten ccm-Zahlen der Austausch- und hydrolytischen Acidität sehr viel zu sagen vermögen, so lehnen wir es aus unserer engeren Verbindung mit der landwirtschaftlichen Praxis heraus grundsätzlich ab, derselben Kalkmengen zu empfehlen, die sich aus diesen Zahlen errechnen lassen.

Vor einiger Zeit kam uns ein Untersuchungsbericht einer sogenannten landwirtschaftlichen Auskunfts- und Beratungsstelle — einer privaten Stelle — in die Hände, die sich ebenfalls zur Bodenuntersuchung berufen fühlte und die sich die Sache leichter machte. Diese hatte in einem süddeutschen Betrieb Böden entnommen und an einem Boden folgendes festgestellt:

p_H in $H_2O = 4,7$
Austauschacidität: $dy_1 = 9,5$ ccm.

Urteil: Stark sauer.

Bedarf an: a) Branntkalk: 63,5 dz/ha.
b) Kalkmergel: 190 dz/ha.

Die Kosten für die aus der Austauschacidität errechnete Menge Branntkalk würden sich auf etwa 140 RM. und die für die Kalkmergeldüngung auf etwa 250 RM. je ha belaufen haben. Was soll nun der Praktiker, der solche Ratschläge in die Hände bekommt, anfangen? Es ist nur bedauerlich, daß eine derartige wenig mit der praktischen Landwirtschaft verbundene Art der Auswertung dieser oder jener Untersuchungsmethode mit der agrikulturchemischen und bodenkundlichen Wissenschaft in Zusammenhang gebracht wird, so daß Vorwürfe, wie sie einleitend erwähnt wurden, erhoben werden können. Es nimmt nicht wunder, daß der Bauer, dem zur Kalkung von 4 Morgen Land fast 1 Waggon Kalkmergel empfohlen wird, nicht weiß, was er nun anfangen soll. Die finanzielle Lage unserer Landwirtschaft, und das ist schließlich das Ausschlaggebende, war jedoch noch nie so, daß die Anwendung der genannten Kalkgaben in Frage kommen kann. Wir gehen daher auch bei unseren sauersten Gebirgsböden und unseren geldschwachen Betrieben nur selten über 8 Ztr. Lösch- und gebrannten Kalk je Morgen hinaus. Für das nächste und übernächste Jahr empfehlen wir bei stark sauren Böden die gleichen Gaben. Hierdurch verteilt sich die geldliche Belastung auf einen größeren Zeitraum, die Verteilung des Kalks im Boden wird gleichmäßiger, und der Bauer bekommt nach dem Erfolg der ersten Jahresgabe mehr Zutrauen zur Kalkdüngung und Bodenuntersuchung.

Die Ergebnisse unserer Reaktionsmessungen werden nicht nur auf schriftlichem Wege über die bäuerliche Werkschule der Praxis übermittelt, sondern in der Mehrzahl der Fälle findet nach dem Abschluß der Untersuchungen durch uns ein Vortrag mit eingehender Besprechung der einzelnen Ergebnisse statt. Hierdurch lassen sich diese nicht nur leichter auf die Praxis

Gekalkt wird mit geringen Ausnahmen nur zu Klee in Mengen zu 4—5 Ztr. Löschkalk je Morgen, kommt also nur alle 9 Jahre auf einen Acker. Klee steht im allgemeinen infolge der Frischkalkung gut.
Bodenprobeentnahme erfolgte am 31. Mai 1935 durch
Dr. Würz, Usingen, Dr. Niggl, Darmstadt.

●●● stark sauer ●● sauer ● schwach sauer ○ neutral A. S.-Austauschsäure H. S.-Hydrolytische Säure

Nr.	Gewann Besitzer Fruchtart	Wirtschaftsdünger	Handelsdünger Ztr. je Morgen	Letzte Kalkung Ztr. je Morgen	A. S.	H. S.	pH-zahl	Reaktion
			Gemeinde Treisberg					
1	Albert Henrici Altenhain Klee 1934 35 Roggen	— —	Thomasmehl schwefelsaures Ammoniak	—	9,45	38,0	4,1	●●●
2	Willi Blume Rotlauf 34 Roggen 35 Hafer	Stallmist Jauche	9×9	— —	1,75	24,0	4,7	●●○
3	Otto Sachs 3. Gewann 34 Kartoffel 35 Roggen	Stallmist —	Kali Kalkammonsalpeter	1919	0,70	23,5	5,0	●●○
4	Otto Sachs Hopfengarten 34 Roggen 35 Hafer	Jauche Jauche	— —	1921	0,70	13,0	5,9	●○○
5	Otto Sachs a. d. Löwenhecke 35 Kartoffel 34 32	— Jauche Stallmist	Kali	1926	1,75	25,5	4,7	●●○
6	Otto Sachs am Brühl 34 Roggen 35 Hafer	33 Mist —	Kalkammonsalpeter Kalkammonsalpeter	1930	0,35	8,0	6,3	●○○

7	Willy Blume am Mistweg 34 Hafer 35 Kartoffel	Jauche Stallmist	— —	1930	0,35	11,0	5,7	●○○
8	Karl Ott 2 Altenhain 34 Kartoffel 35 Roggen	Stallmist —	Kali 9×9 Kalkstickstoff Kalkammonsalpeter Thomasmehl	1931	0,70	21,0	5,3	●●○

Begleitbericht zur Probenahme in der Gemarkung Treisberg (Krs. Usingen)

Dienstbezirk der Bäuerlichen Werkschule Usingen
Höhenlage 550—600 m

Mittelschwerer Schieferverwitterungsboden

Landwirtschaftlich genutzte Fläche:
35,4 ha Acker und 31,0 ha Wiese.
Vorhanden sind 68 Stück Rindvieh.

Verwendet werden an Handelsdüngern:
Thomasmehl (fast nur zu Wiesen)
schwefelsaures Ammoniak
salzsaures Ammoniak
Kalkstickstoff (wenig)
Kalkammonsalpeter
Ammoniaksuperphosphat 9×9
Kali (sehr wenig).

Das Phosphorsäurebedürfnis der Äcker wird nur durch Ammoniaksuperphosphat zu Kartoffeln, jedenfalls ganz ungenügend gedeckt.
Roggen fällt durch sehr geringe Bestockung auf.
Durchschnittlicher Roggenertrag 8 Ztr. je Morgen.
Durchschnittlicher Kartoffelertrag 70 Ztr. je Morgen.
Jeder Acker erhält durchschnittlich alle 3 Jahre Stallmist.
Fruchtfolge:

Roggen	Roggen	Roggen
Hafer	Hafer	Hafer
Klee	Kartoffel	Rüben

übertragen, sondern es kommt auch noch ein erzieherisches Moment hinzu. Im letzten Winter hatte der Verfasser Gelegenheit, in etwa 20 Gemeinden die Ergebnisse zu erläutern und einzeln durchzusprechen. Es war erfreulich, zu beobachten, wie das Interesse und der Ehrgeiz des einzelnen Bauern geweckt wurde, wenn er hörte, daß seine Böden einen gelben oder nur einen roten Punkt als Zeichen gesunder Reaktionsverhältnisse trugen, wogegen die seines Nachbarn mit 3 roten Punkten versehen waren, als Beweis dafür, daß der letztere seither nicht genügend auf die Kalkdüngung achtete. Durch die öffentliche Besprechung der Ergebnisse ist außerdem die Gewähr gegeben, daß auch wirklich die empfohlenen Düngungsmaßnahmen ergriffen werden.

Unsere Bauern und Landwirte, die bekanntlich allem Neuen recht mißtrauisch gegenüberstehen, sind nunmehr von der Notwendigkeit und den Erfolgen unserer Maßnahmen derart überzeugt, daß wir augenblicklich so viel Anträge von Gemeinden auf Untersuchung von vielen 100 ha Ackerland vorliegen haben, daß sie in diesem Jahr nicht alle von unseren zur Verfügung stehenden Arbeitskräften erledigt werden können.

2. Die Ermittlung des Kali- und Phosphorsäurebedarfs.

Die mit der zunehmenden Intensivierung der Landwirtschaft immer mehr hervortretende Notwendigkeit der Rationalisierung der Düngung führte im letzten Jahrzehnt zu einem besonders eifrigen Suchen nach zuverlässigen, rasch und auch billig durchführbaren Methoden zur Ermittlung des den Pflanzen zugänglichen Nährstoffgehaltes der Böden. Da mit Ausnahme der Moorböden unsere Böden fast durchweg der alljährlichen Stickstoffdüngung bedürfen, müssen wir hauptsächlich solche Methoden haben, die den Vorrat an Kali und Phosphorsäure zu bestimmen gestatten. Während sich von den biologischen Verfahren im Osten Deutschlands wohl mehr der Gefäßversuch mit rechnerischer Auswertung nach *Mitscherlich* durchgesetzt hat, dürfte in den übrigen Teilen Deutschlands die Keimpflanzenmethode nach *Neubauer* mehr im Gebrauch sein. In einem Zeitraum von 18 Tagen versucht *Neubauer*, den Kali- und Phosphorsäurebedarf eines Bodens dadurch zu erkennen, daß er 100 Roggenpflänzchen als natürliches Aufschließungsmittel für das aufnehmbare Kali und die aufnehmbare Phosphorsäure auf verhältnismäßig geringem Bodenraum wachsen läßt. Die in der Asche der Roggenpflanzen gefundenen Milligramme an den genannten Nährstoffen lassen sodann auf den Nährstoffbedarf des Bodens schließen.

Auch wir benutzen seit nunmehr 10 Jahren diese Methode. So einfach diese auch auf den ersten Blick aussehen mag, so können die Überraschungen nicht minder groß sein, die bei der Übertragung ihrer Ergebnisse auf die Praxis eintreten, besonders dann, wenn man die sogenannten Grenzzahlen rein schematisch auf alle Bodenverhältnisse übertragen wollte. Wir machten uns deshalb schon nach kurzer Zeit von den Grenzzahlen frei, da uns — die Belange der Praxis kennend — auch eine Düngeberatung auf das Kilogramm Nährstoff genau niemals in den Sinn kommen konnte, und wir uns sagten, daß es für unsere bäuerliche Praxis schon sehr wertvoll ist, wenn wir nach unseren Untersuchungen angeben können, ob ein Boden nährstoffarm, mittelmäßig oder außergewöhnlich gut mit Kali und Phosphorsäure versorgt ist.

Daß man auch bei der Auswertung der *Neubauer*ergebnisse eine individuelle Behandlung des Bodens anstreben muß und es mit der alleinigen Ermittelung einer Analysenzahl noch lange nicht getan ist, sei durch folgende Beispiele bewiesen:

Die seinerzeit von *Neubauer* angegebene Kaligrenzzahl liegt für Roggen bei 17 mg, d. h. daß nach rein schematischer Auffassung dann ein Kalidüngebedürfnis vorliegt, wenn weniger als 17 mg K_2O in 100 g Boden gefunden werden. Im Jahre 1925 haben wir auf einem leichten Flugsandboden, der nach *Neubauer* 7 mg K_2O enthielt, Kalidüngungungsversuche eingeleitet. Auf Grund dieses Ergebnisses glaubten wir damals an eine große Kalidüngebedürftigkeit des Bodens. Im Durchschnitt von 3 Jahren erhielten wir im praktischen Feldversuch jedoch auf den kalifreien Teilstücken 36,7 und auf denen mit Kali 37,3 dz Roggen, d. h. einen Mehrertrag von nur 0,6 dz Körner. Auf anderen Sandböden der Rhein- und Mainebene stellten sich ähnliche Ergebnisse ein.

Die Grenzzahl für Kali liegt für Weizen bei 15 mg K_2O. Auf einem an der Grenze zwischen Odenwald und der Mainebene liegenden Lößlehmboden, der mit 23,6 mg K_2O nach *Neubauer* kein oder nur ein geringes Kalibedürfnis besaß, erhielten wir im Feldversuch folgende Ergebnisse:

Düngung	Ertrag (dz)		Mehrertrag (dz)	
	Stroh	Körner	Stroh	Körner
Ohne Kali	73,8	34,1	—	—
60 kg K_2O/ha	69,3	36,7	—4,5	+2,6
80 kg K_2O/ha	70,3	38,4	—3,5	+4,3
120 kg K_2O/ha	71,6	40,8	—2,2	+6,7

Dieser und weitere Feldversuche führten uns zu der Erkenntnis, daß auf diesen Lehmböden der Weizen mehr als 15 mg Kali, etwa 25—28 mg, zur Verfügung haben muß, um Höchsternten zu liefern.

Diese zwei praktischen Beispiele zeigen, daß wir in unserem Gebiet bei den leichteren Sandböden der Rhein- und Mainebene bezüglich der Auswertung der Kali-*Neubauer*zahlen einen ganz anderen Maßstab anlegen müssen als bei den schwereren Böden. Diese Feststellung ist eigentlich nicht neu, denn nach den Forschungen von *P. Wagner* lohnen die sogenannten besseren Böden trotz ihres Kalireichtums eine Kalidüngung oft mehr als die leichteren Böden, die ihr Kali an die Pflanzen leichter abzugeben vermögen und das Kalibedürfnis der geringeren Sandbodenarten häufig leichter stillen als die besseren Böden das Kalibedürfnis ihrer höheren Ernten.

a) Versuchspflanzen: Rotklee, Kartoffeln, Rüben und Gerste.

Bodenart	Bodenkali pro Gefäß g	Aufgenommene Kalimenge in g	Aufgenommene Kalimenge in %
Lehmboden	34,75	1,502	4,3
Lehm. Sandboden	13,04	0,963	7,4
Sandboden	7,53	0,560	7,4

b) Versuchspflanzen: Hafer, Erbsen, Wicken, Weizen, Roggen und Gerste.

Bodenart	Bodenkali pro Gefäß g	Aufgenommene Kalimenge in g	Aufgenommene Kalimenge in %
Lehmboden	11,54	0,520	4,5
Lehm. Sandboden	4,34	0,373	8,6
Sandboden	2,51	0,265	10,6

Wenn auch die kalireicheren, besseren Böden meist größere absolute Mengen von Kali an die Pflanzen abgeben, so wird, wie folgende Versuchsergebnisse beweisen, das Kali der besseren Böden prozentisch doch erheblich schlechter ausgenutzt als das der leichteren Böden.

Ähnlich liegen die Dinge bezüglich der Phosphorsäure. Auch hier müssen wir uns bei der Auswertung der *Neubauer*zahlen an die vorliegenden Bodenverhältnisse halten. *Neubauer* (7) hat dies selbst später betont, wenn er sagte, daß bei der Übertragung der Untersuchungsergebnisse auf die Praxis wahrscheinlich ein Unterschied zwischen den in physikalischer Hinsicht verschiedenen Bodenarten gemacht werden muß. Nach ihm „brauchen die sehr schweren bindigen Bodenarten höhere Grenzzahlen nicht nur wegen des Widerstandes, den sie dem Wachstum und der Ausbreitung der Wurzeln bieten, sondern auch, weil sie in ihrer natürlichen Lagerung die Nährstoffe fester gebunden halten als beim Keimpflanzenversuch. Die sehr leichten Böden und besonders die humosen Sandböden nehmen die entgegengesetzte Stellung ein. In ihnen kann vielleicht infolge ihrer stärkeren Durchlüftung, Durchwärmung und Durchdringung mit Kohlensäure außer den den Keimpflanzen unmittelbar zugänglichen Nährstoffen noch ein größerer Teil von den Pflanzen in einer Wachstumszeit nutzbringend verwertet werden.“

Ebenso muß innerhalb der gleichen Bodenarten ein Unterschied gemacht werden, je nachdem, ob z. B. ein sonst gleichgearteter Lößlehmboden in dem klimatisch begünstigten Rheinhessen oder im klimatisch ungünstigeren Vogelsberg oder Odenwald, also im Gebirge liegt. Da im ersten Gebiet, wie folgende Übersicht zeigt, ganz andere Ernten anfallen, müssen hier größere Nährstoffmengen zur Verfügung stehen als dort.

Mittlere Ernten (dz/ha) an Getreide in den Jahren 1906—1910

Gebiet	Weizen		Roggen		Gerste		Hafer	
Rheinhessen		24,00		23,00		23,66		25,82
Vogelsberg	18,60	19,00	17,96	17,48	17,78	17,42	18,48	19,09
Odenwald	19,40		17,00		17,06		19,70	
In Rheinhessen mehr:		5,00		5,52		6,24		6,73

Diese Darlegungen zeigen wohl schon zur Genüge, wie schwierig es ist, ohne genügende Kenntnis der Standortsbedingungen allein auf Grund der *Neubauer*zahlen hinreichend genaue Auskunft über den Düngebedarf eines Bodens zu geben. Hinzu kommt, daß es nicht gleichgültig ist, welche Reaktion der zu untersuchende Boden besitzt.

*Neubauer*werte saurer Böden vor und nach der Kalkung.

Boden Nr.	Vor der Kalkdüngung					Nach der Kalkdüngung				
	A.A. γ1	H.A. γ1	P_H	P_2O_5 mg	K_2O mg	A.A. γ1	H.A. γ1	P_H	P_2O_5 mg	K_2O mg
321	2,8	11,3	4,0	0,2	6,8	0,1	5,8	5,5	12,7	6,4
322	3,7	13,7	3,7	0,3	3,3	0,3	9,4	4,9	12,0	4,2
323	4,0	14,3	3,7	4,8	5,3	0,1	8,9	5,7	11,3	10,5
324	4,3	14,1	3,7	7,0	5,6	0,1	9,5	4,7	11,8	4,4
325	3,9	13,2	3,7	0,0	4,3	0,1	9,5	5,0	11,9	8,0

Es ist nach den vorstehenden Befunden wichtig, zuerst die Reaktionsprüfungen vorzunehmen; denn drei der untersuchten sauren Böden, nämlich Nr. 321, 322 und 325, besaßen ohne Berücksichtigung dieser Bodeneigenschaft nach *Neubauer* keine Phosphorsäure. Dem Landwirt hätte man also bei gedankenloser Auswertung dieser Ergebnisse starke Phosphorsäuredüngungen empfohlen. Wäre sodann noch auf diesen Rat hin eine leicht lösliche Phosphorsäureform zur Anwendung gekommen, dann wäre der Erfolg, weil sofort P_2O_5-Festlegungen in derart stark sauren Böden eintreten, sehr gering gewesen. Der einzig richtige Rat ist in einem solchen Fall: Zuerst kalken und sodann nach frühestens einem Jahr eine Bodenprobe zur Untersuchung nach *Neubauer* nehmen, denn nach unseren Untersuchungen können Böden, die bei stark saurer Reaktion sehr phosphorsäuredüngebedürftig erschienen, nach erfolgter Kalkung einer Phosphorsäuredüngung fast nicht bedürfen. Auf diese Dinge ist ebenso, wenn auch in geringerem Maße, bei der Auswertung der Kalibefunde zu achten.

In den letzten Jahren vermehren sich die Klagen unserer Winzer über das schlechtere Gedeihen der Reben. Es ist nun meistens so, daß der Winzer glaubt, nicht genügend gedüngt zu haben. Sein Weg führt ihn dann zu seiner bäuerlichen Werkschule, um eine chemische Bodenanalyse zu beantragen. Unter entsprechender Schilderung der Verhältnisse geht uns sodann eine Bodenprobe zu, mit dem Ersuchen, diese nach *Neubauer* zu untersuchen. Da wir nun keine „Analysenknechte" sind, sondern das dringende Bedürfnis haben, dem Winzer wirklich zu helfen, begeben wir uns mit dem zuständigen Wirtschaftsberater in den Weinberg, um dort die näheren Umstände zu erforschen. Nach der genauen Besichtigung und Festlegung der Stellen mit gutem und schlechtem Rebenwachstum heben wir dicht an ty-

pischen Reben den Boden bis zu mindestens 1,50 m aus, um den Verlauf des Wurzelwachstums zu verfolgen und um unter Festlegung des Profils schichtenweise Bodenproben zu entnehmen.

Ein Fall aus einer bekannten Weinbergslage in Ober-Ingelheim soll dies etwas näher erläutern: Der Weinbergsbesitzer hatte stärkere Wachstumsstörungen und Ertragsrückgänge erst nach der Weinlese nach dem Absterben der Rebenblätter gemeldet und den Rückgang der Reben an verschiedenen Stellen mit Phosphorsäure- und Kalimangel erklärt. Die chemische Untersuchung der Profilproben ergab folgende Werte:

Bodentiefe	Schlechtes Wachstum			Gutes Wachstum		
	K_2O mg	P_2P_5 mg	$CaCO_3$ %	K_2O mg	P_2O_5 mg	$CaCO_3$ %
0—20 cm.	46,9	13,6	19,66	53,7	18,5	11,26
20—60 cm.	32,0	11,4	18,65	37,6	11,1	12,60
60—80 cm.	18,3	6,4	16,21	21,8	8,6	17,14
80—110 cm.	22,9	7,9	26,46	13,7	4,2	20,50
110—130 cm. . . .	19,8	6,2	13,94	17,2	3,3	30,83
130—150 cm. . . .	16,6	4,8	19,49	18,2	5,0	28,06

Aus diesen Befunden konnten wir schließen, daß der Kali- und Phosphorsäuredüngungszustand nicht für den Unterschied im Bestand der Reben verantwortlich zu machen war. Ebensowenig war irgendwelche Krankheit parasitärer Art festzustellen, denn es konnten weder pflanzliche noch tierische Schädlinge nachgewiesen werden.

Der Kalkgehalt des Bodens von der schlechteren Stelle war in den oberen Schichten höher, auch fanden wir hier bei einer Schlagbohrung bis 2 m Tiefe, daß unter 1,80 m Tiefe eine undurchlässige Schicht auftrat, die an der guten Stelle fehlte. Da hoher Kalkgehalt das Auftreten der Chlorose der Reben begünstigt, wenn in klimatisch ungünstigen Jahren noch stauende Nässe und ungünstige Wasserführung mitwirken, vermuteten wir, daß die Ursache der kümmerlichen Entwicklung und das Zurückbleiben der Reben im Ertrag in dieser Krankheit zu suchen sei. Mit dieser Vermutung durften wir uns jedoch noch nicht zufrieden geben, da auch dem Winzer hiermit noch nicht geholfen war. Wir nahmen deshalb im kommenden Jahr bei voller Vegetation nochmals 2 Besichtigungen vor und konnten dem Winzer an Ort und Stelle beweisen, daß Chlorose die wirkliche Ursache war und ihm wirksame Abhilfemaßnahmen empfehlen.

Wenn auch die Forschungen auf dem behandelten Gebiet noch lange nicht abgeschlossen sind und vielleicht niemals abgeschlossen werden können, da es sich hier vielleicht um ein Problem handelt, an dessen vollgültiger Lösung menschliches Können und Wissen überhaupt scheitern, so konnten doch, wie zahlreiche Urteile aus der Praxis bezeugen, unserer Landwirtschaft durch die bisherigen Bodenuntersuchungen der verschiedenen landwirtschaftlichen Versuchsstationen und agrikulturchemischen Institute unschätzbare Dienste geleistet werden. Um dem Nährstand unseres Volkes, dem Bauernstand, im Kampf um die Nahrungsfreiheit eine wirksame Stütze zu sein, und um der deutschen Scholle weiter zu dienen, werden Agrikulturchemie und Bodenkunde auch in Zukunft alle Kräfte einsetzen, getreu der Forderung unseres großen Führers:

„Sorgt dafür, daß die Stärke unseres Volkes ihre Grundlagen nicht in Kolonien, sondern im Boden der Heimat, in Europa, erhält. Haltet das Reich nie für gesichert, wenn es nicht auf Jahrhunderte hinaus jedem Sproß unseres Volkes sein eigenes Stück Grund und Boden zu geben vermag. Vergeßt nie, daß das heiligste Recht auf dieser Welt das Recht auf Erde ist, die man selbst bebauen will, und das heiligste Opfer das Blut, das man für diese Erde vergießt."

Schrifttum.

(1) *E. Blanck*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. **5**, 118 [1926]. — **(2)** *Honcamp*, Landwirtsch. Versuchsstat., BBd. CXVIII, 19 [1933]. — **(3)** *Daikuhara*, Bull. Imp. Centr. Agr. Stat. Japan **2**, 18. — **(4)** *E. Rauterberg*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **21**, 302 [1931]. — **(5)** *H. Kappen*, Die Bodenacidität, Berlin 1929. — **(6)** *K. Boresch* u. *R. Kreyzi*, Fortschr. d. Landwirtsch. **3**, 963. — **(7)** *H. Neubauer*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. **8**, 219 [1929].

Beitrag zur Humusbestimmung.

Arbeiten aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Lichterfelde.
Von F. ALTEN, B. WANDROWSKY u. E. KNIPPENBERG.
Vorgetragen von B. Wandrowsky.

Die Ansicht früherer Jahrzehnte, daß der Humus ein unumgänglich notwendiges Nahrungsmittel für die Pflanzen sei — eine Ansicht, die allerdings später als unhaltbar erkannt wurde —, schloß selbstverständlich den Gedanken in sich, daß der Humus ständig verbraucht und ständig neu geschaffen würde, neu sich bilden müsse. Die heutige Ansicht von der mehr physikalischen Funktion des Humus verlangt dies nicht, sie verlangt vielmehr, daß eine gewisse Menge Humus in jedem Boden zu bilden und nach Möglichkeit unverändert zu erhalten sei, oder, wenn dies aus natürlichen Gründen auszuschließen ist, daß dann ein statisches Gleichgewicht zwischen dem zerfallenden und dem sich bildenden Humus herzustellen und aufrechtzuerhalten sei. Man kann dies Gleichgewicht den „optimalen Humusspiegel" nennen. Er muß natürlich nach Bodenart, Fruchtfolge, Temperaturmittel, Niederschlagshöhe und anderen Gegebenheiten seine besondere örtliche Ausprägung erhalten und so eingeregelt werden, daß sein Einfluß auf die Ertragssteigerung den höchstmöglichen Wert annimmt. Topfkulturen auf Sand oder Boden mit einer Grunddüngung und steigenden Gehalten an Humus scheinen noch nicht gemacht zu sein. Es wird auch, zum Teil wegen der nicht einheitlichen Umschreibung des Begriffes Humus, bisher nicht einfach gewesen sein, einen Stoff zu finden, der als Modellsubstanz geeignet wäre und so innig mit dem Sand oder Boden gemischt werden kann, daß aus den Ergebnissen unbedenklich auf die Verhältnisse in der Natur geschlossen werden dürfte.

Wenn man *Waksman* und *Iyer*[1]) folgen will, muß man als wesentliche Grundsubstanz einen Humus-Nucleus, einen Humuskern, annehmen, der aus einem Molekül Lignin und einem Molekül Eiweiß oder Aminosäure sich bildet. Die Annahme hat viel für sich, sie würde u. a. auch eine Erklärung geben für die bekannte Tatsache, daß das C:N-Verhältnis beim fertigen Humus ziemlich konstant ist und fast immer bei 10:1 bis höchstens 20:1 liegt, worauf *Waksman* hinwies. Zugleich darf aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß, wenn die Existenz dieser komplexen Humuskerne durch weitere Beweise gestützt wird, hier offenbar die Form

---

[1]) *Waksman* u. *Iyer*, Soil Sci., Vol. **34** [1932]; Vol. **36** [1933].

der verwesenden organischen Bestandteile vorliegt, die die größte Lebensdauer zu haben scheinen und auf deren Bildung und weitere Erhaltung daher im Sinne des oben angeschnittenen Problems mit allen Mitteln hingearbeitet werden muß. Die Erhaltung wird zunächst die wichtigere Rolle spielen. Einige Gesetzmäßigkeiten sind schon bekannt und konnten einen Weg weisen. Man weiß schon, daß die wasserstoffbelegten Lignin-Protein-Komplexe, die unterhalb $p_H = 4{,}8$ beständig sind, eine hemmende Wirkung auf die Mikrobentätigkeit ausüben, während das Ca-Lignin-Proteat, das nur bei höherem p_H möglich ist, die Tätigkeit beschleunigt und dabei wahrscheinlich eben infolge dieser gesteigerten Mikrobentätigkeit selbst verzehrt wird. Es zeigt deutlich die Eigenschaften und die Beeinflußbarkeit, die dem Humus erfahrungsgemäß zukommen, so daß man den Anschauungen von *Waksman* zunächst wohl einmal recht geben sollte. Humusarme Böden, die von Natur sauer sind, würde man mit mehr Aussicht auf Erfolg humusreicher machen können als neutrale oder gar carbonathaltige Böden, und für die Anwendung von Kalk bei humusreichen Böden ist umgekehrt die vorsichtige Frage am Platze, ob nicht durch Übermaß der von der Natur in langer Arbeit geschaffene Humusvorrat für längere Zeit unter den Bestbetrag gedrückt wird. Der Bestbetrag oder optimale Humusspiegel muß freilich von Fall zu Fall erst gesucht und erörtert werden.

Beim Aufbau des Humusgehalts wird es darauf ankommen, die Zersetzung der organischen Substanz so zu regeln, daß bis zur vollendeten Bildung der Humuskerne (Ligninproteinate) die Eiweißzersetzung in solche Bahnen geleitet wird, daß die Bildung von Nitraten, freiem Stickstoff oder Ammoniakverbindungen infolge vorschneller stürmischer Zersetzung der Cellulosen und Hemicellulosen zunächst hintangehalten wird. Diese Vorgänge sind erst in zweiter Linie von Bedeutung, denn Nitrate und Ammonsalze können jederzeit und nicht allzu kostspielig auf anderem Wege dem Boden zugeführt werden, Eiweißstoffe und deren erste Abbauprodukte dagegen nicht, und ohne diese scheint die Anreicherung von dauerhafterem Humus nicht vor sich gehen zu können. Dieser allgemeine Gesichtspunkt mag vorerst als Richtungspunkt genommen werden, bis im Streit der Meinungen oder unter dem Drucke der Erfahrungen eine bessere Arbeitshypothese und ein klarer umrissener Weg sich zeigt.

Wenn man auf diesem Gebiete tastend vorgehen will, muß man zunächst an einer Vielzahl von natürlichen humushaltigen

Böden und von Böden, die mit frischen organischen Stoffen versetzt sind, durch häufige Probenahme den Prozeß der Humusveränderung oder der Verwesung verfolgen. Der C-Gehalt wie der N-Gehalt müssen laufend bestimmt werden; das Verhältnis C:N und seine Verschiebung ergibt sich daraus. Erst später wird man, nach einigem Einblick in die natürlichen Veränderungen, zu willkürlichen Beeinflussungen übergehen und versuchen, durch Abänderungen der Bodenbearbeitung, geeignete Düngemaßnahmen, Fruchtfolgeversuche u. a., den Humushaushalt des Bodens zu heben und zu regeln.

Während man die N-Bestimmung nach dem *Kjeldahl*-Verfahren schnell und voraussichtlich für den Zweck auch hinreichend genau ausführen kann, hapert es mit der schnellen C-Bestimmung bedenklich. Zwar gibt es Humusbestimmungsverfahren, die sich auf der Oxydation der organischen Materie mittels Permanganat aufbauen und die Vorzüge der leichten Ausführbarkeit und Schnelligkeit der Titrationsmethoden haben. Diese Methoden scheinen, nach dem bekannten Lehrbuch von *Gedroiz*[2]), über die chemische Bodenanalyse auf *Ischtscherekow* (1904) und *Rollow* (1914) zurückzugehen und sind wohl in der Folgezeit sehr häufig benutzt worden. Eine Modifikation ist von *Vageler*[3]) in Buitenzorg übernommen oder ausgearbeitet und von ihm auch in das neuere Bodenuntersuchungswesen eingebracht worden. Vergleicht man die Umrechnungsformeln, die die einzelnen Autoren für die Auffindung des C- oder Humusgehaltes benutzen, ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß *Ischtscherekow* und *Rollow* die verbrauchten Kubikzentimeter n-Permanganat mit 3.10^{-3}, *Vageler* dagegen mit 6.10^{-3} multipliziert, um den C-Gehalt zu finden. Erstere nehmen also an (Atomgewicht von C = 12), daß der gesamte Kohlenstoff des Humus so reagiert, daß 4 Äquivalente oder 2 Atome Sauerstoff ihn absättigen, d. h. zu CO_2 oxydieren. Nach dem von *Vageler* benutzten Faktor 6 muß man aber annehmen, daß nach seiner Meinung nur 2 Äquivalente oder 1 Atom O nötig sind zur restlosen Verbrennung des Kohlenstoffes. Es sollte danach entweder aller Kohlenstoff in CO (Monoxyd) übergehen, oder der gesamte Kohlenstoff im Humus bereits so an Sauerstoff gebunden sein, daß nur noch ein O nötig ist, um CO_2 (Dioxyd) entstehen zu lassen, oder es handelt sich überhaupt um einen empirischen

---

[2]) *Gedroiz*, Chemische Bodenanalyse, Berlin 1926, Gebrüder Bornträger.

[3]) *Vageler* u. *Alten*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Teil A **22**, 49 [1931].

Faktor, der nur zufällig doppelt so groß ist wie der theoretisch abgeleitete und von anderen Autoren benutzte Faktor. Eine Nachprüfung, die von uns vorgenommen wurde und auf deren Einzelheiten hier noch nicht eingegangen werden soll, ergab bei verzuckerter Cellulose, überhaupt bei Hexosen, Pentosen und Zuckerarten, daß stets bei ungefähr der halben Menge des Permanganats, die zur Überführung des vorgelegten C in CO_2 erforderlich gewesen wäre, die Oxydation langsamer und bei Überschreitung des Halbbetrages plötzlich ganz schleppend wurde. Der Faktor 6 war also entschieden richtiger als der Faktor 3 und offenbar ein empirischer Wert, denn nach der bekannten Bindung des C in den Zuckerarten, $(H—C—OH)_x$, müssen entweder 2 Atome O für das C-Atom oder nur ein O auf die Gruppe —C—O—, ein O aber nunmehr für die beiden H-Atome verbraucht werden, stets also so viel, daß das Gewicht der vorhandenen C-Atome mittels des Faktors 3 hätte gefunden werden müssen. Was wirklich eintritt und in der Folge einen empirischen Faktor von rund 6 statt des theoretischen Faktors 3 mit sich bringt, ist von uns eingehender untersucht worden und wird an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Führt man nun diesen offenbar richtigeren Faktor bei der *Rollow*schen Methode in seine Formel ein, erhält man dennoch keine richtigen Ergebnisse. Die Werte sind meistens zu hoch, bei hohen C-Gehalten dagegen zu niedrig. Als Grund wurde Braunsteinabscheidung erkannt. Diese ist offenbar unvermeidbar und tritt bei Gegenwart von Bodensubstanz auch unter Umständen ein, bei denen sie in klarer Lösung (z. B. Oxalsäuretitration) niemals vorkommen würde. Diese Erscheinung, selbst schon durch katalytische Einflüsse von Bodensubstanzen entstanden, verursacht ihrerseits neue Permanganatzersetzungen, die unter Bildung von gasförmigem Sauerstoff verlaufen. Die berechneten C-Werte müssen zu hoch ausfallen. Es war zu erwarten, daß die Braunsteinbildung und die darauffolgenden Verluste an aktivem Sauerstoff mit der Menge des vorgelegten Permanganats zunehmen mußten. Tabelle 1 zeigt, daß bei einem nach Ablehnung der *Rollow*schen Methode zunächst ausprobierten, exakt gehandhabten Kochverfahren gesetzmäßig, aber schnell ansteigende und viel zu hohe C- oder Humuswerte gefunden werden.

Man hätte, um mit 15 min Kochzeit den richtigen Wert zu treffen, eine zwischen 50 und 75 cm^3 liegende, genau angebbare Anzahl von Kubikzentimetern (57 cm^3) vorlegen müssen, denn

Tabelle 1.
Einfluß der Permanganatmenge.

Zur Oxydation angewandte ccm $^n/_{10}$-Lösung	Kochzeit in min	Verbrauchte ccm $^n/_{10}$-Lösung	Gefundener Gehalt % C	Wirklicher Gehalt % C
50	15	37,5	2,25	2,38
75	15	46,3	2,78	2,38
100	15	56,2	3,37	2,38
150	15	75,5	4,53	2,38

es bestand lineare Abhängigkeit des gefundenen C-Wertes von der Permanganatmenge, womit die Wahl der Menge sich als für das Ergebnis von entscheidender Bedeutung erwies. Ein Versuch, mit der kleinsten Menge auszukommen und dafür lieber die Kochzeit zu erhöhen, in der Hoffnung, eine Zeitspanne zu finden, innerhalb derer die Kochresultate dem wirklichen Wert nahekommen und sich nur noch wenig ändern, führte zu den Ergebnissen der Tabelle 2.

Tabelle 2.
Einfluß der Reaktionsdauer.

Zur Oxydation angewandte ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$	Kochzeit in min	Verbrauchte ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$	Gefundener Gehalt % C	Wirklicher Gehalt % C
50	5	26,5	1,59	2,38
50	10	29,8	1,78	2,38
50	15	35,2	2,11	2,38
50	20	38,0	2,28	2,38
50	25	40,7	2,44	2,38
50	30	42,4	2,54	2,38

Es zeigt sich, daß nach etwa 23 min der wirkliche Wert erreicht worden wäre, daß aber wiederum bei kleinen Überschreitungen einer genau zu definierenden Zeit die scheinbaren Werte für C weiter steigen und wahrscheinlich erst bei restloser Zerlegung des Permanganats zum Stillstand kommen. Bei 15 min Kochzeit ergab sich 2,11% C im Gegensatz zu 2,25% C der Tabelle 1, die Bedingungen sind also auch bei großer Sorgfalt nicht völlig gleich zu halten gewesen. Da man nun bekanntlich vor der Analyse nicht weiß, wieviel C vorhanden ist, ist man niemals in der Lage, die erforderliche Menge Permanganat so

genau vorzulegen oder die Kochzeit so genau zu berechnen, wie es nach Tabelle 1 und Tabelle 2 hinterher möglich gewesen ist. Obwohl diese Untersuchungen nur mit einem bestimmten Boden vorgenommen worden sind, lassen sie doch zur Genüge erkennen, wie unsicher und zum größten Teil wohl außerordentlich weit abweichend vom wirklichen C- und Humusgehalt sämtliche Bestimmungen sind, die mittels irgendeiner Permanganatmethode durchgeführt wurden, selbst wenn man die Faktorenirrtümer früherer Methoden durch Verdoppelung der gefundenen Werte ausgleicht. Denn auch der Faktor 6 ist nur angenähert richtig und keineswegs für alle Fälle genau zutreffend.

Nachdem als Hauptfehler der obigen Methode die Braunsteinbildung, die übrigens auch durch erhöhte Säurezugabe nicht verhindert wird, erkannt war, kam es darauf an, ein Oxydationsverfahren ohne Nebenreaktionen auszuarbeiten. Das bekannte Chromsäureverfahren erwies sich als geeignet. Es bildet einwandfrei CO_2 aus dem vorhandenen C-Gehalt, so daß mit dem Faktor 3 gerechnet werden darf. Das Verfahren wurde zu folgendem Arbeitsgang durchgebildet:

Je nach dem Humusgehalt des Bodens, der sich bei einiger Erfahrung aus der Farbe abschätzen läßt, werden 1—5 g der Probe in einem 250 cm³ fassenden Maßkolben mit 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man läßt die Säure 5—10 min bei Zimmertemperatur einwirken, fügt langsam und unter guter Kühlung 25 cm³ 2 n-Bichromatlösung hinzu und erhitzt anschließend $1\,^1/_2$ h im siedenden Wasserbad. Der Kolbeninhalt wird abgekühlt und auf 250 cm³ aufgefüllt. Selbst bei Anwendung von 5 g Boden (humusarm) erscheint eine Volumenkorrektur kaum notwendig, da das Ergebnis nur um etwa 1% seines Betrages herabgesetzt würde. 25 cm³ der Lösung, die nicht filtriert zu werden braucht, werden auf etwa 200 cm³ verdünnt, das unverbrauchte Bichromat wird mit 5 cm³ 20%iger Kaliumjodidlösung reduziert. Die äquivalent abgeschiedene Jodmenge wird mit $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung zurücktitriert. Gegen Schluß setzt man zweckmäßig etwas Stärkelösung zu. Da zu jeder Bestimmungsreihe ein Blindversuch ohne Böden, jedoch mit derselben Säure- und Bichromatmenge und unter gleichen Temperatur- und Zeitbedingungen angesetzt wird, ist es nicht notwendig, die Bichromat- und die Thiosulfatlösung vorher genau gegeneinander einzustellen. Die Differenz zwischen den für die Blindlösung und für die Versuchs- oder Analysenlösungen erforderlichen Thiosulfatmengen gibt den zur Oxydation verbrauchten Sauerstoff an.

Wird beispielsweise 1 g Boden angewandt und für 25 cm^3 Blindlösung 50,0 cm^3, für 25 cm^3 Analysenlösung 20,0 cm^3 $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung verbraucht, würde sich ein Sauerstoffverbrauch entsprechend 50,0 — 20,0 = 30,0 cm^3 $^n/_{10}$ Bichromat oder 300 cm^3 für 1 g Boden ergeben. Da 1 cm^3 $^n/_{10}$ Lösung 0,0003 g C anzeigt, sind 9,0 % C oder 9,0 . 1,72 = 15,5 % Humus gefunden worden.

Der Wert der Chromsäuremethode wurde an einer Reihe von Böden geprüft, bei denen gleichzeitig mehrere C-Bestimmungsmethoden zur Anwendung kamen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Boden Nr.	13	7	1	21	17	29	25	
Verbrennung								
n. *Dennstedt*	1,84	2,82	5,35	7,30	9,61	14,95	19,61	% Humus
m. Chromschw....	1,81	2,76	5,26	7,24	9,57	14,91	19,59	% Humus
Titration								
m. Chromsäure ..	2,02	2,58	5,41	7,07	9,60	15,30	19,41	% Humus
m. Permanganat .								
spez. Meth., f = 6 .	1,84	2,34	4,85	8,87	10,67	16,77	22,20	% Humus
n. *Rollow*, f = 3 .	1,52	2,15	2,98	3,43	3,49	7,03	7,62	% Humus
Glühverlust ...	3,86	4,26	5,90	14,39	12,76	17,83	21,31	% Humus

Als Vergleichsgrundlage ist die unmittelbare Bestimmung des C-Gehalts nach den Methoden der Elementaranalyse (*Dennstedt*) gewählt worden. Wenn man die unmittelbare C-Bestimmung nach dem bekannten Verfahren der nassen Verbrennung mittels Chromschwefelsäure und Wägung des gebildeten CO_2 vornimmt, bekommt man dieselben Werte, wodurch auch diese Methode den Charakter eines Standardverfahrens erhält. Für Böden mit Carbonatgehalt — und Carbonate sind häufig auch in humushaltigen sauren Böden noch vorhanden — gilt die Vorsichtsregel, erst den Boden mit Schwefelsäure kalt einige Zeit stehenzulassen und die Kohlensäure mit Luft herauszublasen, ehe der Zersetzungskolben eingesetzt und das Säuregemisch hereingelassen wird. Für die Chromsäuretitration hingegen erübrigt sich diese Maßnahme, da die bereits vorhandene Kohlensäure in keiner Weise stören kann. Die Zahlen zeigen, daß die C-Werte fast durchweg besser an die wahren Werte herankommen, als diejenigen irgendeiner Permanganatmethode. Dabei ist das in der Tabelle als „spezielle Methode, f = 6" genannte Verfahren eine ebenfalls von uns ausgearbeitete Verbesserung, die auf Grund der mannigfaltigen,

Teil in Tabelle 1 und Tabelle 2 niedergelegten Erfahrungen
gearbeitet wurde und die Störungen durch die Braunstein-
scheidungen weitgehend vermeidet. Die *Rollow*sche Methode
, selbst wenn man den richtigeren Faktor 6 anwendet, wenn
ı die Zahlen also verdoppelt, niemals brauchbare Werte.

Den Humusgehalt gleichzusetzen mit dem Glühverlust, ist
ıfalls nicht angängig, wie aus mancherlei Überlegungen ja
erwarten war.

Man darf bei Oxydationsmethoden nicht außer acht lassen,
diese unmittelbar nur den Sauerstoffverbrauch als solchen,
mittelbar den Sauerstoffverbrauch zur Umwandlung von C
CO_2 angeben. Sind Verbraucher anderer Art da, wie etwa
enoxydulsalze, oder sind organische Verbindungen in größerer
ıge anwesend, die Sauerstoff außerdem zur Oxydation anderer
me (H, S) oder Atomgruppen verbrauchen, dann kann der
altene Humuswert nicht richtig ausfallen. Solche Fälle können
Boden 13 und 29, Tabelle 3, vorliegen. Dieser Grenzen der
:ationsmethoden muß man sich stets bewußt bleiben. Wenn
Umstände es erfordern, sind die Verbrennungsmethoden mit
gung des CO_2 vorzuziehen oder doch zur gelegentlichen
ıtrolle heranzuziehen. Bei wissenschaftlichen Arbeiten wird
ı dies nicht versäumen dürfen.

Im Verlauf der Arbeiten ist noch der Frage nachgegangen
den, weshalb der theoretische Faktor 3,00 bei den Per-
ıganatmethoden ganz offensichtlich nicht zutrifft und ein empiri-
er Faktor von etwa 6 besser zutrifft. Zu diesem Zweck
den die Reaktionsprodukte, die unter gleichen Bedingungen
n Zulaufenlassen der theoretischen Halbmenge auftraten,
. also, solange die Entfärbung noch in normaler Schnelligkeit
tfindet, nach Art und Menge bestimmt. Es ergab sich, daß
hlensäure nur zum kleineren Teil auftritt, während in
Hauptsache Ameisensäure und verschiedene Aldehyde
weichen, letztere teilweise auch neben Essigsäure, Propion-
re und anderen Kohlenstoffträgern im Reaktionsgefäß zurück-
iben.

Aus Tabelle 4 läßt sich erkennen, wie verschieden die beiden
fachsten Zuckerarten, die Lävulose und die Glucose (Frucht-
ker), sich verhalten. Es nimmt nicht wunder, daß die Cellulose,
mit Säure in zwei Moleküle Glucose aufspaltet, sich ähnlich
diese verhält. Der Unterschied zwischen den beiden einfachen
xosen dürfte auf die verschiedene Stellung der O-Gruppe,
mal als Keto-, einmal als Aldogruppe, und die damit sicherlich

Tabelle 4.
C-Bilanz der Reaktionsprodukte bei der Permanganat-oxydation.

	% C als CO_2	% C HCOOH	% C Aldehyd	% C i. Rückst.	% C Differenz
erhalten bei:					
Lävulose	34,57	30,56	13,69	9,85	11,33
Glucose	16,70	64,63	7,18	4,34	7,15
Cellulose	20,04	56,78	6,01	7,35	9,82
Schwarztorf	37,58	13,03	1,09	15,87	32,43
Huminsäure	44,76	10,52	0,75	14,45	29,52
oder C-Bilanz in Atomen, bezogen auf 6 C-Atome:					
Lävulose	2,07	1,83	0,82	0,59	0,69
Glucose	1,00	3,87	0,43	0,26	0,44
Cellulose	1,20	3,40	0,36	0,44	0,60
Schwarztorf	(2,25	0,78	0,07	0,95	1,95)
Huminsäure	(2,68	0,63	0,05	0,87	1,77)

zusammenhängende verschiedene Angreifbarkeit zurückzuführen sein. Je mehr der Humusbildungsprozeß über Vertorfungsprodukte zur Huminsäure fortschreitet, um so mehr tritt CO_2 auf, um so mehr unangreifbare Reaktionsprodukte bilden sich aber daneben, während Ameisensäure und Aldehyde immer mehr zurücktreten. Wenn man beachtet, daß ein Teil des verbrauchten Permanganats mit Faktor 3,00 die Kohlensäure, ein anderer Teil mit Faktor 6,00 die Ameisensäure, ein weiterer Teil mit noch höherem Faktor die Essig- und Propionsäure bildet und dem weiteren Angriff entzieht, während das Formaldehyd ohne Sauerstoffverbrauch durch innere Umlagerung sich bildet und als Faktor die Zahl „Unendlich" beanspruchen kann, erkennt man bald, daß der empirische Faktor 6 nur ein mathematischer Durchschnitts- oder Mittelwert sein kann, der stark von der Natur der auftretenden Oxydationsprodukte und damit, wie Tabelle 4 ganz eindeutig beweist, von der Natur der im Boden ursprünglich vorhandenen organischen Verwesungsstoffe abhängt. Selbst die bestgeleitete Permanganattitration von Humusstoffen kann deshalb wegen ihrer Abhängigkeit von dem zweifelhaften Faktor 6 nur immer wieder unsichere Ergebnisse zeitigen.

Über Messungen mit der Glaselektrode.

Von Reg.-Rat Dr. E. PFEIL, Berlin-Dahlem.

Die jetzt für die Reaktionsbestimmung in Böden vorzugsweise gebräuchliche Messung mit der Chinhydronelektrode ist bekanntlich in ihrer Anwendbarkeit u. a. dadurch beschränkt, daß bei Anwesenheit oxydierender oder reduzierender Substanzen in dem zu messenden Substrat die Hydrochinon- bzw. Chinonkomponente des Chinhydrons mit diesen reagieren und daß dadurch eine Potentialverschiebung eintreten kann. Bei Vorhandensein von oxydierenden Stoffen wird so ein positiveres und bei Vorhandensein von reduzierenden Stoffen ein negativeres Potential gemessen, als dem Potential der Chinhydronelektrode entspricht. Hierdurch wird eine Ansäuerung bzw. Alkalisierung vorgetäuscht, deren Grenzen einerseits bei der Bildung der Chin-Chinhydronelektrode mit einem um 52 mV positiveren (um p_H 0,90 saureren) oder der Hydro-Chinhydronelektrode mit einem um 86,7 mV negativeren (um p_H 1,50 alkalischeren) Potential gegeben sind.

Dieser durch die Veränderung der Chinhydronzusammensetzung bewirkte Fehler läßt sich nach einem Vorschlag von *Trofimow* (1) ermitteln durch eine doppelte Messung des Bodens: einmal in verpufferter und einmal in nicht verpufferter Suspension. Nicht erkennbar ist aber hierbei die Veränderung, welche die Bodenreaktion durch die Reaktions-

Tabelle 1.

Bodenart	Vor Chinhydronzu[...] Glaselektrode Sofort	n[...] 10[...]
1. Lehm	4.67	4[...]
2. Sandiger Lehm	7,03	7[...]
3. Humoser Sand	7,03	7[...]
4. Humoser sandiger Waldboden	4,70	4[...]
5. Lehmiger Waldboden	4,24	4[...]
6. Kalkhaltiger lehmiger Waldboden	7,70	7[...]
7. Moorboden	4,24	4[...]
8. Toniger degradierter Tschernozem (A1)	5,55	5[...]
9. Toniger degradierter Tschernozem (A2)	5,84	5,[...]
10. Lehmiger Podsolboden (B3)	4,91	4,[...]

produkte erleidet, die bei der Oxydation oder Reduktion des Bodens mit Chinhydron gebildet werden (1) (2). Diese läßt sich bei Reduktion des Bodens auch mit der Wasserstoffelektrode nicht messen, da bei der damit verbundenen Chinonbildung eine Vergiftung der Elektrode eintritt (2), die eine Messung mit der Wasserstoffelektrode ausschließt.

Eine Möglichkeit, um die unter dem Einfluß der Veränderung der Chinhydronzusammensetzung eintretende scheinbare Ansäuerung oder Alkalisierung einer Bodensuspension und damit einhergehende tatsächliche Reaktionsverschiebungen gleichzeitig zu messen und gegeneinander abzugrenzen, bietet sich durch Messung mit der Glaselektrode[1]).

Bei den nachfolgend wiedergegebenen Messungen wurde mit Kompensationsschaltung unter Verwendung des Röhrenpotentiometers der Firma Leybold in Verbindung mit dem *Trénel*schen Potentiometer gearbeitet. Die Glaselektroden wurden in Kugelform mit einem Durchmesser von 5—10 mm aus einem von der Firma Schott nach der von *MacInnes* angegebenen Zusammensetzung hergestellten Glase zum großen Teil selbst verfertigt; die Wandstärke ist rein mechanisch dadurch zu kennzeichnen, daß die Kugeln bei vorsichtigem Druck mit dem flachen Nagel elastisch nachgeben.

[1]) Zur Orientierung über die Theorie und Methodik der Glaselektrodenmessung sei auf *Haugaard* (3), *Kordatzki* (4) und die dort zusammengestellte Literatur verwiesen.

Tabelle 1.

	Nach Chinhydronzugabe				
	Glaselektrode		Chinhydronelektrode		
Sofort	nach 10 min	nach 60 min	Sofort	nach 10 min	nach 60 min
4,63	4,67	4,67	4,63	4,75	4,77
7,03	7,11	7,09	7,04	6,95	7,18
6,94	6,92	6,92	6,97	7,01	7,01
4,70	4,70	—	4,63	4,69	—
4,20	4,18	—	4,15	4,17	—
7,78	7,89	—	7,90	7,98	—
4,20	4,19	—	4,18	4,20	—
5,59	—	5,74	5,66	—	5,78
5,88	—	6,07	5,98	—	5,97
4,91	4,93	4,93	4,76	4,95	4,92

Bezugselektrode war eine gesättigte Kalomelelektrode. Als Bezugsflüssigkeit diente eine $^{n}/_{10}$ Salzsäure mit einer Silberchloridelektrode. Der Silberdraht wurde bis zur Eintauchstelle paraffiniert, das Ansatzrohr oben mit einem Paraffinstopfen verschlossen und auch außen bis zur Ansatzstelle der Kugel mit Paraffin überzogen.

Die so hergestellten Elektroden wurden gegen Standardacetat geeicht und zeigten nach etwa 14tägigem Stehen in Toluolwasser zumeist eine befriedigende Konstanz. Zur Prüfung ihrer Brauchbarkeit wurden die verschiedenen Elektroden außerdem vergleichsweise gegen Pufferlösungen gemessen; die hierbei unter den einzelnen Elektroden und gegenüber dem theoretischen Wert der Puffer auftretenden Abweichungen bewegten sich zwischen 0,01 und 0,04 p_H, eine Genauigkeit, die für die hier ausgeführten Messungen voll ausreichte. Rechnerisch wurde deshalb die Abweichung, die sich daraus ergibt, daß für die Glaselektrode die Neigung der Exponentiallinie der für die reversible Wasserstoffelektrode beobachteten von 57,7 (bei 18°) meist nicht genau entspricht, nicht näher ermittelt.

Bei vergleichenden Messungen der Bodenreaktion mit der Chinhydron- und Glaselektrode ist schon verschiedentlich eine recht gute Übereinstimmung der Werte gefunden worden (3) (5); im Einklang hiermit wurde auch bei vorliegenden Messungen für eine Reihe von Böden verschiedenster Art und Herkunft annähernde oder volle Übereinstimmung der nach beiden Methoden gewonnenen Meßergebnisse festgestellt, wie die aus größeren Meßserien ausgewählten Beispiele (Tabelle 1) zeigen.

Die Messungen wurden in stets gleicher Weise folgendermaßen ausgeführt:

Der lufttrockene Boden wurde in 2 Parallelproben in dem international vereinbarten Verhältnis 1:2,5 mit Wasser aufgeschlämmt und zunächst nach kurzem Umrühren mit der Glaselektrode gemessen; ebenso wurde mit der Parallelprobe verfahren. Die Konstanz trat nicht in allen Fällen sofort ein, meist aber mit geringfügigen Änderungen nach ein- bis zweimaligem Umrühren. Bei guter Mischung der Ausgangsprobe zeigten hierbei die Parallelproben keine größeren Differenzen, als durch die oben erwähnten Eigenschaften der einzelnen Elektroden bedingt waren.

Sodann wurde der einen Suspension Chinhydron zugesetzt und nach kurzem, etwa 10 sec dauerndem Rühren mit der Chinhydronelektrode gemessen. Die hierzu benutzte Platinelektrode tauchte gleichzeitig mit der Glaselektrode in dieselbe Suspension und war mit einem zweiten *Trénel*schen

Potentiometer verbunden. Sofort nachher wurde in derselben mit Chinhydron versetzten Suspension in unmittelbarer Folge mit der nicht chinhydronhaltigen und inzwischen in gleicher Weise gerührten Parallelprobe die Messung mit der Glaselektrode wiederholt. Beide Proben wurden dann in gleicher Weise gerührt und nach 10 min erneut in derselben Weise gemessen. In manchen Fällen wurde die Messung dann nach weiteren 50 min wiederholt.

Die hier angeführten Meßergebnisse sind also alle einheitlich in der durch Umrühren gleichmäßig aufgeschlämmten Suspension gewonnen; der Frage des Suspensionseffektes, die in Verbindung mit der Glaselektrodenmessung vor kurzem *Haugaard* erneut angeschnitten hat (3), wurde dabei gleichzeitig Beachtung geschenkt; da sie für die Deutung der vorliegenden Messungen nach den gewählten Versuchsbedingungen keine Rolle spielt, wird sie in anderem Zusammenhange behandelt werden.

Tabelle 2.

Preßsaft aus	Vor Chinhydron-zusatz Glaselektrode	Nach Chinhydronzusatz	
		Glaselektrode	Chinhydron-elektrode
Dir. Johannsen, gesund	5,89	5,89	5,83
Dieselbe, abgebaut	5,89	5,89	5,87
Industrie, gesund	5,80	5,80	5,74
Dieselbe, abgebaut	5,80	5,78	5,78
Blaue Hortensienblüten	5,42	5,40	5,36
Rote Hortensienblüten	4,47	4,43	4,51

Wie bei den Böden der Tabelle 1 ergaben sich auch bei vergleichenden Messungen an Preßsäften von Kartoffeln und Hortensienblüten (siehe Tabelle 2), die zufällig zur Verfügung standen, keine nennenswerten Unterschiede zwischen den beiden Meßmethoden.

Demgegenüber sind bei den Böden der Tab. 3 z. T. beträchtliche Unterschiede zwischen der Chinhydron- und Glaselektrodenmessung und außerdem bedeutende Reaktionsveränderungen unter dem Einfluß des Chinhydrons festzustellen[2]).

[2]) Die Böden 1—5 wurden mir dankenswerterweise von Prof. *Trénel* aus dem Bodenmaterial überlassen, das vor einigen Jahren von einer Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft vergleichend in mehreren Ländern nach verschiedenen Methoden mit dem besonderen Ziele geprüft wurde, den Anwendungsbereich der Chinhydronmessung für Böden festzulegen (6). Die Böden 1—5 gehörten dabei zu denen, die als ungeeignet für die Chinhydronmessung befunden wurden.

Tabelle 3.

Bodenart	Vor Chinhydronzugabe Glaselektrode		Nach Chinhydronzugabe Glaselektrode		Nach Chinhydronzugabe Chinhydronelektrode	
	Sofort	nach 10 min	Sofort	nach 10 min	Sofort	nach 10 min
1. Schwarzerde (Scherf B)	8,10	8,01	8,32	8,60	8,31	8,61
2. Sandiger Lehm (Scherf C)	7,47	7,49	7,64	7,86	7,61	7,87
3. Lehmiger Sand (Scherf D)	5,82	5,77	5,86	6,20	5,85	6,25
4. Toniger Lehm (Rothamsted, R I)	5,91	5,94	6,48	7,13	6,43	7,03
5. Ton (Groningen B)	7,06	7,06	7,21	7,54	7,00	7,54
6. Toniger Untergrundboden	4,77	4,76	4,76	4,80	4,73	4,75
7. Derselbe Boden, reduziert	6,79	6,73	6,30	6,01	7,27	6,42
8. Komposterde Dahlem	7,07	7,10	7,10	7,39	7,11	7,40
9. Lehmiger Sand, Dahlem	6,46	6,46	6,63	7,20	6,23	7,18
10. Gartenerde Dahlem	7,13	7,19	7,19	7,43	6,46	7,41
11. Kastanienboden Südrußland	6,82	6,84	6,91	7,34	6,90	7,26

Bei den ersten 4 Böden und bei Boden 8 und 11 sehen wir eine unmittelbar nach der Chinhydronzugabe mit verschiedener Stärke einsetzende Reaktionsveränderung nach der alkalischen Seite, die sich nach 10 min wesentlich steigert. Da bei diesen Böden eine scheinbare Reaktionsverschiebung weder nach der sauren noch nach der alkalischen Seite in Erscheinung trat, wie der Vergleich der zu gleicher Zeit ausgeführten Chinhydron- und Glaselektrodenmessung (Reihe 3 : 5 und 4 : 6) zeigt, konnte die beobachtete Reaktionsveränderung nicht ohne weiteres mit der einen oder anderen Chinhydronkomponente in Beziehung gebracht werden. Es wurde deshalb die Messung so wiederholt, daß an Stelle des Chinhydrons einmal Chinon und ein andermal Hydrochinon zugesetzt wurde. Bei Chinonzusatz zeigten die Böden dann keine Veränderung, bei Hydrochinonzusatz die gleiche wie mit Chinhydron.

Auch die Böden 5, 9 und 10 verändern ihre Reaktion mit Chinon nicht und mit Hydrochinon in gleicher Weise

wie mit Chinhydron. Bei diesen konnte es von vornherein so erwartet werden, da sie die bei Oxydation der Hydrochinonkomponente vorgetäuschte Reaktionsverschiebung nach der sauren Seite bei Chinhydronelektrodenmessung anfangs deutlich erkennen lassen; weshalb sie in einem Falle gar nicht eintritt und im anderen Falle nach 10 min trotz beträchtlich fortschreitender Alkalisierung und dadurch angezeigter weiterer Umsetzung verschwindet, kann bisher nicht ausreichend gedeutet werden.

Von den Böden 8—10 wurden klare Dekantate in gleicher Weise gemessen wie die Suspensionen. Sie zeigten weder bei Chinhydron noch bei Chinon- oder Hydrochinonzusatz Reaktionsveränderungen; die Umsetzungen mit dem Chinhydron waren danach an den Bodenkörper gebunden. Dementsprechend ließen sich die Reaktionsveränderungen beträchtlich verstärken durch längeres Schütteln der Suspension vor Chinhydronzusatz oder mit Chinhydron. Es wird sich voraussichtlich empfehlen, die Untersuchungen zur Charakterisierung der Unterschiede mit wesentlich dichteren Suspensionen oder nach Möglichkeit in Schlämmen anzustellen, da die Chinhydronzersetzung mit Zunahme des Bodenkörpers sich erheblich verstärkt (1) (5). Aus Zeitmangel war es bisher leider nicht möglich, die Methodik weiter auszubauen.

Weit deutlicher als an den bisher besprochenen Fällen ließ sich die unter dem Einfluß der Chinhydronzersetzung auftretende scheinbare Reaktionsverschiebung in ihrer Beziehung zu der tatsächlichen Reaktionsänderung an einem Boden zeigen, der wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften beim Obstbaumsterben im Alten Lande eine Rolle gespielt hat und in diesem Zusammenhange von *Wartenberg* untersucht wurde (2), dem ich die jetzt bearbeitete Probe verdanke. Der in trockenem Zustande braune Boden (Nr. 6 der Tabelle 3) verändert bei mehrtägigem Stehen unter Wasser, entsprechend den Verhältnissen hohen Grundwassers, seine Farbe nach Blaugrün, wahrscheinlich infolge der Bildung von Eisenoxydulverbindungen; bei dieser Reduktion wird die Reaktion des sauren Bodens nahezu neutral (vgl. Nr. 6 und 7, Reihe 1, Tab. 3). Der Chinhydronzusatz bewirkt bei dem reduzierten Boden 7 eine Reaktionsverschiebung nach der sauren Seite, offenbar unter Oxydation des Bodens, wie an der Verfärbung nach Braungrün

und unter Reduktion der Chinonkomponente, wie beim Vergleich sowohl der Reihen 3 und 5 wie auch 4 und 6 überzeugend erkennbar ist. Die durch Veränderung des Chinhydronpotentials in Richtung des Hydro-Chinhydronpotentials eingetretene scheinbare Alkalisierung ist in diesem Fall so stark, daß sie sogar die tatsächlich vorhandene starke Ansäuerung überdeckt.

Seinem Verhalten gegen Chinhydron entsprechend blieb dieser Boden vor der Reduktion sowohl gegen alleinigen Chinon- wie Hydrochinonzusatz bei Messung mit der Glaselektrode indifferent, veränderte sich auch in reduziertem Zustande mit Hydrochinon nicht, dagegen mit Chinon in derselben Richtung wie mit Chinhydron.

Aus den mitgeteilten Zahlen geht hervor, daß bei solchen Böden, die bei Chinhydronmessung einen nennenswerten Gang des Potentials zeigen, die ermittelte Reaktion ein X-Wert bleibt, der entweder in einem nach der Pufferung des Bodens wechselnden Maße unter dem Einflusse der tatsächlichen Reaktionsverschiebung oder der Veränderung des Chinhydronpotentials stehen kann. Es lassen sich deshalb auch keine allgemeinen Regeln aufstellen, ob bei Beobachtung von Veränderungen der sofort oder der nach einiger Zeit gemessene Wert der richtigere ist, wenn man mangels einer Kontrollmöglichkeit nicht weiß, unter welchen Einflüssen der Gang des Potentials zustande kommt. Denn die mitgeteilten Zahlen zeigen deutlich, daß bei sofort einsetzender tatsächlicher Reaktionsveränderung ohne gleichzeitig meßbar in Erscheinung tretende Oxydation oder Reduktion der Chinhydronkomponenten offenbar der Anfangswert der Chinhydronmessung der wirklichen, d. h. für das hier gewählte Suspensionsverhältnis geltenden Reaktion am nächsten kommt, daß dagegen bei gleichzeitiger meßbarer Veränderung des Chinhydronpotentials die Anfangsmessung nur dann annähernd richtige Werte gibt, wenn diese Veränderung durch eine gegenläufige Reaktionsveränderung annähernd kompensiert wird, wie es vielfach vorkommt.

Aus dieser Unsicherheit heraus, die unter den bisher bekannten Meßmethoden nur die Glaselektrode in leicht übersichtlicher Weise zu klären gestattet, sind nach den Vorschlägen der Internationalen Kommission alle Böden, bei denen von 10 zu 60 nach Zusatz des Chin-

hydrons eine Veränderung des p_H-Wertes um mehr als 0,2 zu beobachten ist, von der Chinhydronmessung auszuschließen (6). Auch ohne diese Einschränkung wäre die Verwendbarkeit der Chinhydronmessung zu Reaktionsbestimmungen für die landwirtschaftliche Praxis kaum berührt; dies um so weniger, als zum mindesten in zweifelhaften Fällen die p_H-Bestimmung niemals die alleinige Grundlage für eine praktische Beratung bilden sollte. Zudem halten sich die beobachteten Reaktionsveränderungen offenbar in den weitaus meisten Fällen in Grenzen, die die Bewertung der Bodenreaktion für den Pflanzenbau nicht beeinflussen.

Die mit Chinhydron meßbaren Umsetzungen sind aber andrerseits bemerkenswert genug, um den Versuch zu machen, mit ihrer Hilfe bestimmte Bodeneigenschaften zu kennzeichnen und festzustellen, ob das beobachtete unterschiedliche Verhalten verschiedener Böden in Beziehung zum Pflanzenwachstum zu bringen ist. Es hängt zum mindesten z. T. mit dem verschiedenen Oxydations- und Reduktionszustand bestimmter Bodenanteile zusammen. Bisher ist es nicht möglich, mit Hilfe direkter Potentialmessungen ein Redoxpotential als für einen bestimmten Boden charakteristische Wertzahl zu ermitteln, wie in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer (7) auch bei einer größeren Reihe eigener Messungen festgestellt wurde. Da aber an der Bedeutung der Reduktions- und Oxydationskräfte der Böden für das Pflanzenwachstum kaum zu zweifeln ist, erscheint es lohnend, der hier sich möglicherweise bietenden, auch von *Elema* (5) angedeuteten Gelegenheit, wenigstens einen Teil dieser Kräfte meßbar zu fassen, weiter nachzugehen.

Schrifttum.

(1) *A. V. Trofimow*, Die direkte Bestimmung der H-Ionen-Konzentration im Boden bei dessen natürlicher Befeuchtung. Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **20**, 74 [1931]. — (2) *H. Wartenberg*, Über das Verhalten des Chinhydrons in reduzierenden und oxydierenden Bodenaufschlämmungen. Ebenda, **34**, 274 [1934]. — (3) *G. Haugaard*, Über die Anwendbarkeit der Glaselektrode zur p_H-Messung in biologischen Flüssigkeiten. Biochem. Z. **274**, 231 [1934]. — (4) *W. Kordatzki*, Taschenbuch der praktischen p_H-Messung. Verlag Rudolph Müller und Steinicke, München 1934, S. 121. —

(**5**) *B. Elema,* De glaselectrode en hare toepassing voor de bepaling van de waserstofionenconcentratie. Chemisch Weekblad **28**, 223, 234 [1931]. — (**6**) *D. J. Hissink,* Report of the Committee on Soil Reaction Measurements. Bodenkundl. Forschungen **2**, 77 [1930]. — (**7**) *H. Wartenberg,* Über die katalytischen Effekte des Platins und des Goldes in Bodenaufschlämmungen und über das „Redoxpotential" des Bodens. Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A, **37**, 149 [1935].

Über ein neues Bodenuntersuchungsverfahren mit einer kohlensäurehaltigen Magnesiumbicarbonatlösung.

Von C. DREYSPRING und W. HEINZ.

Im Rahmen der Erzeugungsschlacht kommt der Bodenuntersuchung eine überaus große Bedeutung zu. Ohne genaue Kenntnis des Nährstoffhaushaltes der Kulturböden ist die notwendige Erhöhung oder das „Auf-der-Höhe-Halten" der Ernten einfach unmöglich.

Soll nun eine wirklich umfassende Untersuchung der deutschen Böden durchgeführt werden, so kann nur ein auf Massenanalysen eingestelltes Untersuchungsverfahren die anfallenden Proben bewältigen. Mögen auch alle chemischen Methoden von vornherein die Unmöglichkeit in sich tragen, mit hundertprozentiger Sicherheit ein Ernteergebnis vorauszusagen, so wird man doch wegen ihrer sonstigen Vorzüge, Schnelligkeit usw., auf ihre Anwendung nicht verzichten können.

Die Landwirtschaftliche Versuchsstation Hamburg hat als Spezialinstitut der Phosphorsäure-Industrie vor allem Interesse an der Klärung aller Phosphorsäurefragen. Im Laufe der letzten Jahre haben wir deshalb ein Untersuchungsverfahren entwickelt, das über folgende Punkte Auskunft zu geben versucht:

1. Die sofort verfügbare Menge an leichtlöslicher Bodenphosphorsäure,
2. das Nachlieferungsvermögen des Bodens für Phosphorsäure,
3. die Festlegung der Düngerphosphorsäure im Boden und
4. die voraussichtliche Nachwirkung einer Phosphorsäuredüngung.

Die Punkte 1 und 2 fassen wir unter dem Begriff „Phosphorsäurevorrat" zusammen.

Die Bestimmung geschieht so, daß der Boden, wie bei der *Wrangell*-Methode, zweimal mit dem Lösungsmittel ausgezogen wird. Diese Arbeitsweise versucht die Vorgänge im bewachsenen Boden nachzuahmen, und sie soll die Richtung anzeigen, wie die Phosphorsäurereserven des Bodens, die ja gerade den Vorrat ausmachen, imstande sind, den Nährstoff Phosphorsäure wieder an die Bodenlösung abzugeben, wenn die Pflanzen den sofort löslichen Anteil aufgenommen haben. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß man einen Boden, dessen Nachlieferungsvermögen sehr

gering und abfallend ist, stärker düngen muß als einen anderen Boden, der gleichbleibend oder auch in ansteigendem Maße diesen wichtigen Nährstoff zur Verfügung stellt.

Daß man außer dem Phosphorsäurevorrat eines Bodens auch noch dessen Verhalten gegenüber einer Phosphorsäuredüngung kennen muß, ist eine unerläßliche Forderung zur Beurteilung des Düngerbedürfnisses der Böden. Wie wichtig diese Forderung ist, zeigen so manche Feldergebnisse, die mit der Voraussage der Laboratoriumsmethoden ganz und gar nicht übereinstimmen. So geben viele Böden, die nach der Untersuchung als „arm" anzusprechen sind, nach reichlicher Düngung keine oder nur geringe Erntesteigerungen. Sie werden also im Feld irrtümlich als hinreichend versorgt ausgewiesen. Bei solchen Böden muß erst der Phosphorsäurehunger, oder besser das Festlegungsvermögen des Bodens für Phosphorsäure, befriedigt werden. Erst wenn dieses bis zum bestimmten Grad erfolgt ist, können die erwarteten Ernteausschläge eintreten.

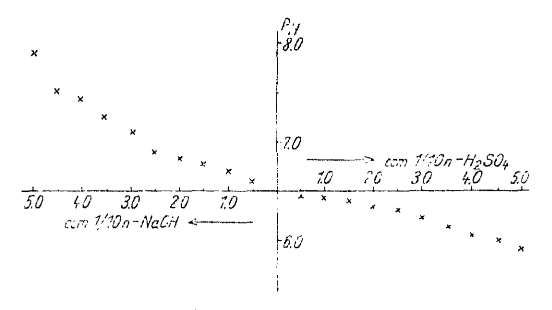
Wir versuchen, dieses Verhalten vorauszusagen, indem wir — ebenso wie beim Gefäßmangelversuch — den Boden im Labor düngen und nach einer Einlagerungszeit feststellen, wie sich die Phosphorsäurekonzentration im Filtrat gegenüber dem ungedüngten Boden verschoben hat. Ein weiteres Ausziehen dieses einmalig gedüngten Bodens kann wieder Anhaltspunkte geben, wieweit die Düngung die nachlieferungsfähigen Reserven erhöht hat.

Als Lösungsmittel benutzen wir aus Gründen, die später erläutert werden, eine $^n/_{10}$-$Mg(HCO_3)_2$-Lösung, die bei 1 atü mit CO_2 gesättigt ist. Die Lösung ist charakterisiert durch die p_H-Zahl 6,45—6,50, die man bei einem Gehalt an freier CO_2 von etwa 250 mg/100 cm^3 erreicht. Ihre Zusammensetzung bedingt gute Puffereigenschaften, was aus den Titrationskurven mit $^n/_{10}$-H_2SO_4 und $^n/_{10}$-NaOH zu erkennen ist. (Siehe Kurve 1.)

Bei der Einwirkung auf Böden führt das Lösungsmittel nun sowohl alle sauren als auch alle alkalischen Böden in das Reaktionsgebiet p_H 6,85—7,15 über. So ergab ein ganz saurer Boden von $p_H H_2O$ 3,6, p_H KCl 3,0 und einem Ay_1-Wert von 11,8 cm^3 nach der Behandlung mit dem Lösungsmittel einen p_H-Wert von 6,85, während Böden mit p_H-Zahlen über 8,0 bis auf 7,05—7,10 herabgedrückt werden. Daß diese Zahlen, die elektrometrisch in der Suspension gemessen wurden, etwas höher liegen als die des reinen Lösungsmittels, dürfte auf unvermeidlichen CO_2-Verlust vor und während der Messung zurückzuführen sein.

Damit wird unser Lösungsmittel einer oft aufgestellten Forderung gerecht, daß bei chemischen Bestimmungsmethoden das Herauslösen der Nährstoffe bei gleichbleibender Reaktion vor sich gehen müsse. Die Lösungseigenschaften solcher Lösungsmittel müssen natürlich weitgehend den Verhältnissen im Boden angeglichen werden.

In jedem bewachsenen Kulturboden findet nun durch Wurzelausscheidungen, Tätigkeit der Mikroorganismen, Humuszersetzungen eine rege CO_2-Produktion statt. Infolgedessen werden in der Bodenlösung die Basen hauptsächlich als Bicarbonate vorliegen. Diese bilden dann mit der überschüssigen Kohlensäure das Carbonat-Kohlensäure ⇌ Bicarbonat-System. Dieses System stellt ohne Zweifel das hauptsächlichste „Lösungsmittel" für die Pflanzennährstoffe dar. Durch in Lösung gehende Phosphorsäure



Titrierte Menge:
10 cm³ „$^n/_{10}$-Mg $(HCO_3)_2$ + CO_2"-Lösung.

werden die Puffereigenschaften des Lösungsmittels durch Herausbilden eines „Phosphat-Bicarbonat-Systems" beträchtlich verstärkt. Die Stabilität, die es dem Boden verleiht, wird außerdem noch durch eine Systemstreckung vergrößert, die nach einer früheren Arbeit von *C. Dreyspring* in der Weise verläuft, wie man sie — für Mg-Kation ausgeführt — aus der Tabelle 1 ersehen kann. Die p_H-Zahlen solcher Lösungen liegen je nach dem CO_2-Gehalt etwas über oder unter dem Neutralpunkt. Die Bedeutung dieses p_H-Gebietes zeigt sich darin, daß hier fast für alle Kulturpflanzen das Wachstumsoptimum liegt. Auch die Lebensbedingungen für alle garebildenden Bakterien sind hier am günstigsten.

Diese Vorgänge in der Natur glauben wir nun mit der Magnesiumbicarbonatlösung nachahmen zu können. Mg nahmen wir, weil sich von ihm viel stärkere Bicarbonatlösungen herstellen

lassen als von Ca. Die lösende Kraft ist infolgedessen viel stärker. Bei der $^{n}/_{10}$-Lösung werden Phosphorsäurewerte zwischen 0,05 und 20 mg, bezogen auf 100 g Boden, gefunden. Sie liegen also in der gleichen Größenordnung wie die P_2O_5-Konzentration von Bodenpreßsäften. Das große Flockungsvermögen des Mg-Ions gestattet ein schnelles Filtrieren der Bodenlösungen. Daß Mg leicht gegen K austauscht, wollen wir in nächster Zeit für die Mitbestimmung des Kalis auszunutzen versuchen.

Tabelle 1.

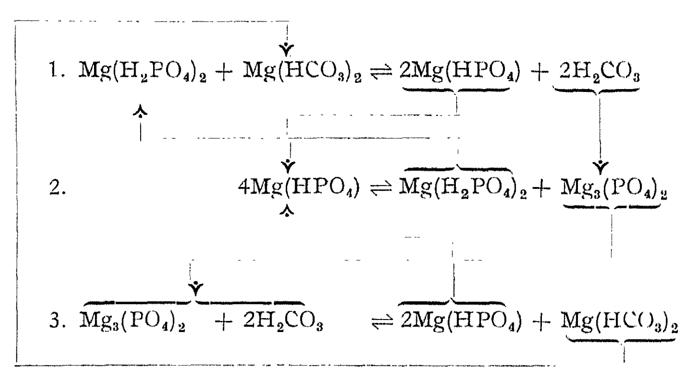
Lösungsmittel:

$MgCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Mg(HCO_3)_2$

↓ nach Einwirkung auf Boden-Phosphorsäure:

prim. Phosphat + Bicarbonat $\rightleftharpoons$ sekund. Phosphat + freie Kohlensäure

Systemstreckung:

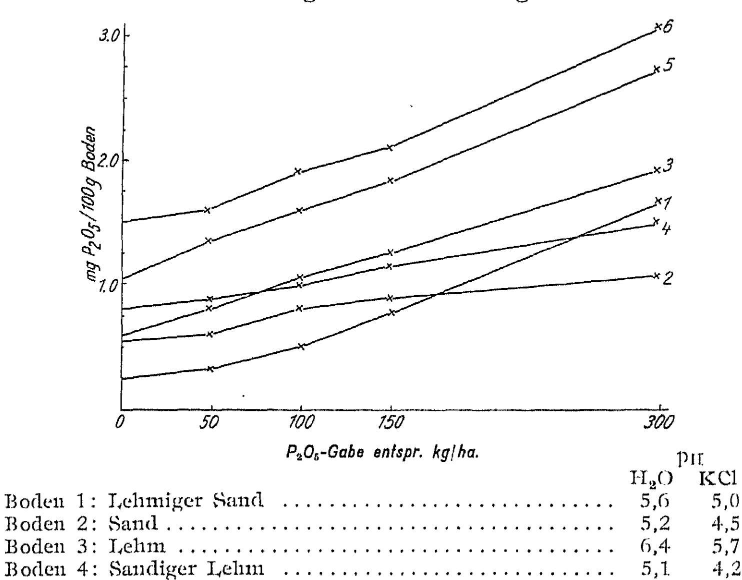


Wenn das sekundäre Phosphat der Gl. 1 eine bestimmte Konzentration erreicht hat, setzt es sich nach Gl. 2 in gleiche Mole primäres und tertiäres Phosphat um. Das entstandene primäre Phosphat reichert die entsprechende Komponente des Pufferungssystems (Gl. 1) von neuem an, während die vorhandene Kohlensäure die Bildung des schwerlöslichen tertiären Phosphats zu verzögern bzw. zu verhindern versucht, indem es dieses im Entstehungsmoment nach Gl. 3 in 2 Mole sekundäres Phosphat und 1 Mol Bicarbonat überführt. Letzteres reichert die entsprechende Komponente der Gl. 1 an, und das gebildete sekundäre Phosphat trägt entweder ebenfalls zur Stärkung des Systems bei oder setzt sich nach Gl. 2 wieder um, und das Kräftespiel beginnt von neuem.

Der Analysengang ist folgender:

Von jedem lufttrockenen, durch 1 mm gesiebten Boden werden zweimal je 20 g abgewogen. Zur ersten Probe, die der

Bestimmung des aufnehmbaren Phosphorsäurevorrates im Boden dient, werden 100 cm³ Lösungsmittel zugegeben und zur zweiten außerdem noch 1 mg P_2O_5 in Form von Monomagnesiumphosphat. Diese Probe dient zur Bestimmung der Festlegung der Düngerphosphorsäure. 1 mg P_2O_5 auf 20 g Boden entspricht rd. 150 kg P_2O_5 auf den Hektar. Diese Phosphorsäuregabe ist an sich reichlich hoch. Wir mußten sie aber so bemessen, um bei stark festlegenden Böden einen gut meßbaren Ausschlag zu bekommen. Wie die Phosphorsäure-Staffeldüngungsversuche bei einigen Böden zeigen (Kurve 2), liegen aber die Einzelwerte annähernd auf einer Geraden, so daß man einen beliebigen Punkt herausgreifen kann.



	pH H_2O	pH KCl
Boden 1: Lehmiger Sand	5,6	5,0
Boden 2: Sand	5,2	4,5
Boden 3: Lehm	6,4	5,7
Boden 4: Sandiger Lehm	5,1	4,2
Boden 5: Sand	6,4	6,0
Boden 6: Sandiger Lehm	6,4	6,2

Die Schüttelzeit beträgt im ganzen 1 h. Zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes wird aber nach ¼stündigem Anschütteln eine Einlagerungszeit von 16—18 h eingeschoben und dann während einer ¾ h zu Ende geschüttelt. Bei dieser Arbeitsweise wird eine gute Kolloidquellung erreicht und der Einlagerungs- und Lösungsvorgang in fast allen Fällen zu Ende geführt.

Die Trennung der Bodenlösung vom Boden erfolgt nun in der hier aufgebauten Weise. Die näheren Einzelheiten findet

man in dem Sonderdruck über unsere Saugapparatur[1]). Zur Bestimmung des Nachlieferungsvermögens muß der erste Auszug möglichst quantitativ entfernt werden. Filtration über Papierfilter und auch Zentrifugieren führen aus naheliegenden Gründen nicht einwandfrei zum Ziele. Eine gute Trennung kann nur durch Absaugen geschehen.

Wir benutzen hierzu Liliput-Filterkerzen aus Berkefeldmasse. Wie man sich überzeugen kann, sind die Filtrate vollkommen klar ohne jede Trübung. Man spart auf diese Weise die Arbeit des Zurückgießens usw. wie beim Papierfilter oder das spätere Überspülen der abschlämmbaren Anteile aus den Zentrifugengläsern.

Für den zweiten Auszug, der bei beiden Bodeneinwaagen nur mit dem reinen Lösungsmittel erfolgt, wird nach dem Absaugen nach Lüften des Stopfens neues Lösungsmittel hinzugegeben, ohne daß man einen Bodenverlust befürchten muß. Die Filtration dauert je nach Bodenart 10—60 min, in Ausnahmefällen auch etwas länger.

Die Lebensdauer der Filterkerzen ist sehr lang. Sie halten bei schonender Behandlung mindestens 300 Filtrationen durch, sind also billiger als Faltenfilter. Die Reinigung und Aufbereitung der Kerzen geschieht durch Waschen unter der Wasserleitung und nachfolgendes Durchpressen von 50 cm^3 destilliertem Wasser in umgekehrter Saugrichtung.

In 50 cm^3 des Bodenfiltrats wird nun colorimetrisch mit Hilfe des *Zinzadze*-Reagens die gelöste Phosphorsäure bestimmt. Die meisten Bodenlösungen sind durch gelöste Humusanteile mehr oder weniger gelb bis braun gefärbt. Beim Colorimetrieren sind diese Eigenfärbungen wohl bis zu einem gewissen Grade durch Kompensationslösungen auszuschalten, leider wird aber das Molybdänblau durch die organischen Substanzen, wie überhaupt durch alle reduzierenden und oxydierenden Verbindungen, z. B. Nitrate, beeinflußt.

Dies kann so weit gehen, daß eine Phosphorsäureblaufärbung vollkommen ausbleibt oder nach kurzer Zeit weitgehend abblaßt. Wir haben früher versucht, die organische Substanz mit Wasserstoffsuperoxyd oder Brom zu zerstören. Dies gelang aber nur unvollkommen, und zum andern war es auch schwer, den Einfluß dieser Reagenzien wieder restlos auszuschalten. Seit einiger Zeit arbeiten wir nun folgendermaßen: 50 cm^3 Filtrat werden mit

---

[1]) Z. Pflanzenernährg., Düng., Bodenkunde **38**, 213, 1935.

1 cm^3 5 n-H_2SO_4 versetzt, zur Trockne eingedampft und dann durch Glühen bei etwa 600° die organische Substanz, Nitrate usw., restlos entfernt. Die in wenig Schwefelsäure aufgenommenen mineralischen Bestandteile ergeben eine reine Blaulösung, die ohne weiteres mit den Testlösungen verglichen werden können.

Die Lösungen hier zeigen ein typisches Filtrat von einem humosen Boden. Ohne die Zerstörung der organischen Substanz ist in diesem Falle ein quantitatives Erfassen der gelösten Phosphorsäure, vor allem auch der eventuell vorhandenen organisch gebundenen Phosphorsäure, unmöglich. Daß diese Arbeitsweise richtige Ergebnisse bringt, zeigt die gewichtsanalytische Bestimmung der gelösten Phosphorsäure in dieser Lösung. Sie ergab auf 100 g Boden 1,68 mg P_2O_5, während die colorimetrische Bestimmung 1,58 mg zeigt.

Die vorläufige Grenze für düngungsbedürftige Böden liegt nach unserem Verfahren bei 1,2 mg P_2O_5 im ersten Auszug des ungedüngten Bodens. Bei armen Böden richtet sich dann die Höhe des Düngungsvorschlages in weitgehendem Maße nach dem Festlegungsvermögen und dem Nachlieferungsvermögen.

Wir sind uns bewußt, daß bei unserem Bodenuntersuchungsverfahren noch manches der weiteren Klärung bedarf, wir glauben aber schon jetzt, einen guten Einblick in den Phosphorsäurezustand der Böden erhalten zu können.

Die mineralogische Bodenuntersuchung.

Von Dr. J. H. HELLMERS.

Aus dem Institut für Bodenkunde
der Preuß. Geolog. Landesanstalt Berlin.

In der Petrographie hat die Ergänzung chemischer Untersuchungsergebnisse durch mineralogisch-optische zu einer so wesentlichen Erweiterung unserer Kenntnisse über den Aufbau und die Entstehung der Gesteine geführt, daß es kaum noch möglich erscheint, sich bei der petrographischen Untersuchung eines Gebietes nur auf die chemische Untersuchung der Gesteine zu beschränken. In der Bodenkunde wird nun ja die Bestimmung des Mineralbestandes eines Bodens nicht dieselbe Bedeutung haben wie in der Petrographie. Trotzdem wird auch für die Erkenntnis der Entstehung und der Verwitterung der Böden, sowie auch für ihre Einschätzung für praktische Zwecke eine mineralogische Untersuchung der Böden unter dem Mikroskop von großem Wert sein können. Außerdem werden die chemischen Untersuchungsergebnisse durch die Kenntnis des Mineralbestandes des Bodens besser, leichter und umfangreicher auszuwerten sein.

Die Bestimmung der unverwitterten oder nur wenig angewitterten Mineralien wird am besten in enger Anlehnung an die Methoden der Petrographie, wie es schon von *Steinriede* und *Seemann* vorgeschlagen wurde, durchgeführt. Allerdings lehnte sich *Steinriede* noch reichlich eng an z. T. ziemlich schwierige Methoden petrographischer Untersuchungen an, die in der Petrographie nicht zu entbehren sind bei dem häufig recht komplizierten Mineralbestand der Gesteine, die aber in der Bodenkunde, worauf auch *Seemann* hinwies, z. T. wesentlich vereinfacht werden können. Da im Boden die Mineralien im Gegensatz zu den Gesteinen fast stets einzeln auftreten, spielt die einfach durchzuführende Methode der Bestimmung der Höhe ihrer Lichtbrechung hier eine große Rolle. Dabei wird man im allgemeinen auch noch auf die genaue Bestimmung der Höhe der Lichtbrechung verzichten können, da es zur Bestimmung eines Minerals meist genügt, die Höhe der Lichtbrechung innerhalb gewisser Grenzen zu kennen. Man wird also durch Einbettung des Bodens in Flüssigkeiten mit verschiedener Lichtbrechung feststellen, ob die einzelnen Mineralien eine höhere oder niedrigere Lichtbrechung haben. Dies geschieht mit Hilfe der *Becke*schen Lichtlinie, einer hellen Linie am Rande des im Mikroskop scharf ein-

gestellten Minerals, die beim Heben des Mikroskoptubus bei höherer Lichtbrechung des Minerals in dieses, bei höherer Lichtbrechung der Einbettungsflüssigkeit dagegen in diese hineinwandert. Als Einbettungsflüssigkeiten benutzt man am besten, abgesehen von Spezialuntersuchungen, die in der Erklärung zur Abb. 1 aufgeführten.

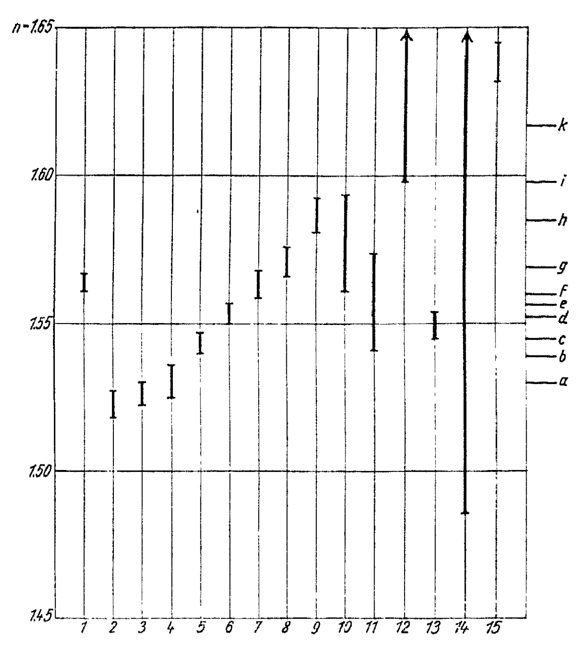


Abb. 1. Die wichtigsten bodenbildenden Mineralien, ihre Brechungsexponenten und die zu ihrer Bestimmung verwandten Einbettungsflüssigkeiten.

1. Kaolin	6. Andesin	11. Biotit
2. Orthoklas	7. Labrador	12. Pyroxene u. Amphibole
3. Mikroklin	8. Bytownit	13. Quarz
4. Albit	9. Anorthit	14. Kalkspat
5. Oligoklas	10. Muscovit	15. Apatit

a) Nelkenöl	e) Anethol	i) Bromoform
b) Kreosot	f) Brombenzol	k) Zimtaldehyd
c) Nitrotoluol	g) Benzoesaures Benzyl	
d) Nitrobenzol	h) Anilin	

In Abb. 1 sind nun die wichtigsten bodenbildenden Mineralien eingetragen. Daß bei ihnen die Höhe der Lichtbrechung schwankt, liegt daran, daß nur die regulär kristallisierenden Mineralien einen Brechungsexponenten haben. Die Mineralien aller übrigen Kristallsysteme brechen das Licht in verschiedenen Richtungen im Einklang mit der Struktur ihrer Kristalle verschieden; und zwar besitzen die tetragonalen und hexagonalen Kristalle 2 (ω und ε), die rhombischen, monoklinen und triklinen Kristalle 3 (α, β und γ) verschiedene Brechungsexponenten, zwischen denen die Höhe der Lichtbrechung in beliebigen Richtungen im Kristall schwankt.

Soll nun der Mineralbestand eines Bodens bestimmt werden, so wird er zunächst in Nelkenöl eingebettet. Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß nur Orthoklas und Mikroklin eine kleinere, alle anderen Mineralien aber eine höhere Lichtbrechung haben. Dann folgt die Einbettung des Bodens in Kreosot, in dem nun auch Albit und aus der Plagioklasreihe die natronreichen Albitoligoklase eine geringere Lichtbrechung haben. Auf die Einbettung in Kreosot folgt die in Nitrotoluol. Das Nitrotoluol hat einen Brechungsexponenten, der fast genau derselbe ist wie der kleinere des Quarzes. Auch der kleinste Brechungsexponent des Biotits liegt in der Nähe. Der Oligoklas aus der Plagioklasreihe liegt meist etwas niedriger. Wenn Oligoklas und Biotit auch hiernach im Brechungsexponenten vom Quarz sich nicht bedeutend unterscheiden, können sie doch an anderen Kennzeichen ohne weitere Schwierigkeit erkannt werden. Der Brechungsexponent der nächsten Einbettungsflüssigkeit, des Nitrobenzols, liegt noch etwas niedriger, der des dann folgenden Anethols etwas höher als der höchste Brechungsexponent des Quarzes. Auch der durchschnittliche Brechungsexponent des Andesins liegt etwas über dem des Quarzes. Aus der Plagioklasreihe liegt der Brechungsexponent des Labradors wieder auch in seinem niedrigsten Wert über dem des Quarzes, mit dem er also auch schon bei der Bestimmung des Brechungsexponenten nicht mehr verwechselt werden kann. Sein kleinster Brechungsexponent ist ungefähr derselbe wie der des Brombenzols, der zugleich ungefähr dem kleinsten des Kaolins und des Muscovits entspricht. Der höchste Brechungsexponent des Labradors und des Kaolins fällt fast mit dem des benzoesauren Benzyls zusammen. Noch kalkreichere Plagioklase als der Labrador treten im Boden kaum auf. Sie können daher auch nicht mehr bei der Bestimmung der Lichtbrechung mit dem Muscovit oder mit dessen feinfaseriger

Ausbildung, dem Sericit, verwechselt werden. Dessen höchster Brechungsexponent liegt dann zwischen dem des Anilins und dem des Bromoforms. Über dem Brechungsexponenten des Bromoforms, und zwar je nach ihrer chemischen Zusammensetzung sehr verschieden hoch, liegen die Brechungsexponenten der verschiedenen Mineralien der Gruppen der Pyroxene und Amphibole, der Augite und Hornblenden. Sie können bis 1,81 ansteigen. Auch der Brechungsexponent des bodenkundlich erheblich wichtigeren Apatits liegt hoch, noch erheblich über dem des Zimtaldehyds.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, werden die meisten der bodenkundlich wichtigeren Mineralien schon ziemlich eindeutig durch die Höhe ihrer Lichtbrechung bestimmt. Weitere Anhaltspunkte für ihre Erkennung sind: ihre äußere Form, ihre Farbe, ihr Verhalten im polarisierten Licht, die Höhe ihrer Doppelbrechung usw. Es ist natürlich nicht möglich, im Rahmen dieser kurzen Arbeit auf alle diese Methoden näher einzugehen; ich kann nur noch einzelne kurz erwähnen. So treten von den oben aufgezählten Mineralien der Quarz, die Feldspäte, die Pyroxene, die Amphibole und der Kalkspat im Boden meist als mehr oder weniger abgerollte Körner oder Splitter auf. Die Feldspäte, Pyroxene und Amphibole sind häufig schon an für sie charakteristischen Spaltflächen oder Spaltrissen zu erkennen, der Kalkspat an seinem Aufbrausen in Salzsäure. Muskowit, Biotit und Kaolin bilden Schüppchen oder Faserchen, der Apatit meist abgerundete Nädelchen. Pyroxene und Amphibole sind meist grün oder braun und zeigen deutlichen Pleochroismus. Von den Feldspäten läßt der Orthoklas im polarisierten Licht häufig einfache Zwillinge erkennen, der Mikroklin zeigt Zwillingslamellen in feiner gitterartiger Struktur. Die Plagioklase haben im Gegensatz zum Quarz, mit dem die von annähernd gleicher Lichtbrechung sonst leicht verwechselt werden können, eine Zwillingslamellierung, die bei den natronreichen wieder etwas anders ist als bei den kalkreichen. Es sind also auch außer der Lichtbrechung noch genügend Unterscheidungsmöglichkeiten der Mineralien voneinander gegeben.

Wenn bisher ein Boden mikroskopisch untersucht wurde, legte man den Hauptwert auf eine in dieser Weise durchgeführte Bestimmung der einzelnen Mineralien. Von mindestens derselben Wichtigkeit für die Beurteilung des Bodens ist aber neben der Bestimmung des Mineralbestandes die der Bodenkolloide. Daher habe ich gemeinsam mit Herrn Dr. *Köhler* von der Geologischen

Landesanstalt Methoden ausgearbeitet, die mit ausreichender Genauigkeit ihre Bestimmung mit Hilfe des Brechungsexponenten gestattet. Zunächst war es erforderlich, die Brechungsexponenten

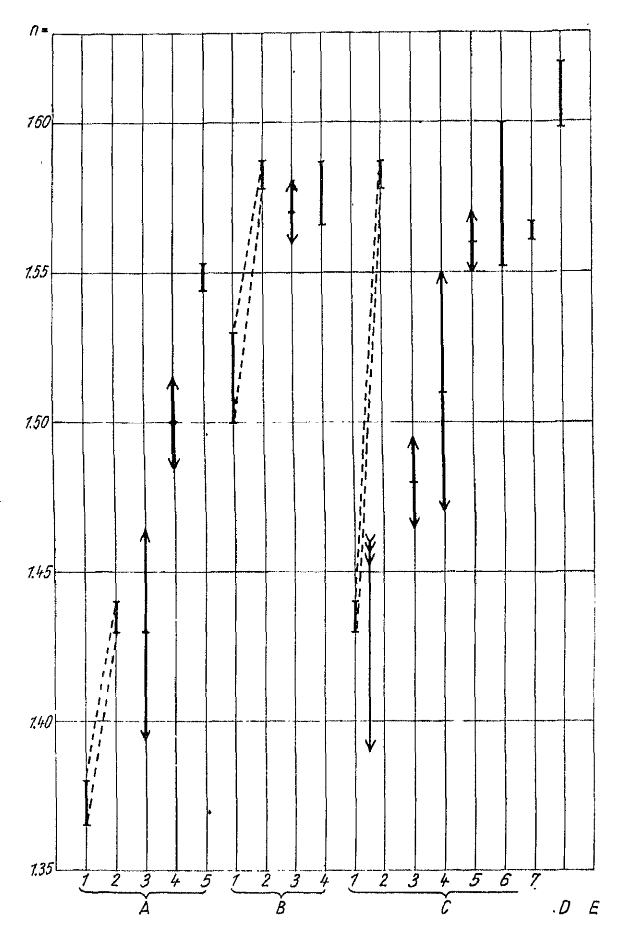


Abb. 2. Die wichtigsten Gele und ihnen nahestehenden Mineralien des Bodens.

der reinen Gele und ihrer Mischungen zu bestimmen und außerdem festzustellen, wie stark sie vom Wassergehalt und von anderen Faktoren abhängig sind. Herr Dr. *Köhler* und ich untersuchten

daher zunächst Tonerde- und Kieselsäuregele sowohl rein als auch in den verschiedensten Mischungsverhältnissen. Der Brechungsexponent des reinen Kieselsäuregels, der, wie schon bei den oben behandelten Mineralien, nach der Einbettungsmethode bestimmt wurde, lag bei einem Wassergehalt von 91,4 % zwischen 1,365 und 1,380. Das Gel wurde dann bei 20° getrocknet, wobei bei fallendem Wassergehalt der Brechungsexponent allmählich anstieg. Schließlich stellte sich der Wassergehalt beim lufttrockenen Gel auf 11,5—12 % Wasser ein, dem ein Brechungsexponent von 1,430—1,440 entsprach. Diesem lufttrockenen Kieselsäuregel entsprechen, was ja auch nicht weiter verwunderlich ist, von natürlich vorkommenden Mineralien der Opal und der Hyalith sowohl im Wassergehalt als auch im Brechungsexponenten. In der Natur tritt dann mit der Alterung eine Kristallisation ein, in deren Verlauf das Gel weiter Wasser verliert und bei steigendem Brechungsexponenten allmählich über Chalcedon in Quarz ($n = 1{,}544$—$1{,}553$) übergeht (s. Abb. 2).

A. Kieselsäuregele und -mineralien.
1. Kieselsäuregel mit etwa 90 % Wasser.
2. Kieselsäuregel mit etwa 11,5 % Wasser.
3. Opal.
4. Chalcedon.

B. Tonerdegele und -mineralien.
1. Tonerdegel mit etwa 85 % Wasser.
2. Tonerdegel mit etwa 34,5 % Wasser.
3. Bauxit.
4. Hydrargillit.

C. Gemischte Kieselsäure-Tonerde-Gele und Tonmineralien.
1. Lufttrockenes Kieselsäuregel.
2. Lufttrockenes Tonerdegel (zwischen 1 und 2 gemischte Kieselsäure- und Tonerdegele in allen Mengenverhältnissen. Der senkrechte Pfeil soll die Abnahme des Brechungsexponenten bei zunehmendem Wassergehalt andeuten).
3. Allophan.
4. Halloysit.
5. Montmorillonit.
6. Pyrophyllit.
7. Kaolin.

D. Humussäure von *Merck*.

E. Da der Brechungsexponent von Eisenhydroxyd über 1,65 liegt, fällt es nicht mehr in den Bereich der Abbildung.

Der Brechungsexponent des reinen Tonerdegels lag bei einem Wassergehalt von 84,4 % bei 1,50—1,53. Beim Trocknen stieg auch hier bei fallendem Wassergehalt der Brechungsexponent

an, bis schließlich das lufttrockene Gel bei einem Brechungsexponenten von 1,578—1,587 sich auf 35,5 % Wasser eingestellt hatte. Diesem Gel entspricht als natürlich vorkommendes Mineral der Hydrargillit, der nach seiner Formel berechnet 34,57 % Wasser enthält. Sein Brechungsexponent ist 1,566—1,587. Der Brechungsexponent des Bauxits liegt bei größeren Schwankungen im allgemeinen etwas tiefer, was sich aus seiner geringeren Reinheit, besonders der Beimischung von Kieselsäure, erklärt. Eine weitere Entwässerung des Hydrargillits mit dem Endziel der Entstehung des wasserfreien Tonerdeminerals, des Korunds, ist wohl nicht oder nur im Verlaufe sehr langer Zeiträume zu erwarten, da schon das Mineral der nächsten Entwässerungsstufe, der Diaspor, im allgemeinen in seiner Entstehung an die metamorphen kristallinen Schiefer gebunden ist.

Im Anschluß an den Einfluß des Wassers auf die Brechungsexponenten der beiden Gele wurde der Einfluß von Salzlösungen untersucht, die im Laufe der Verwitterung entstehen oder dem Boden als Düngesalze zugeführt werden. Dabei fanden wir, daß im allgemeinen nur geringe Mengen Salz adsorbiert wurden und daß infolgedessen der Brechungsexponent des Gels nur sehr wenig auf den des Salzes zu verschoben wird. Nur bei der Behandlung der Gele mit Salzen der Phosphorsäure treten größere Veränderungen, wahrscheinlich in Verbindung mit chemischen Umsetzungen, auf. Da aber die Bodenlösungen sicher nicht entfernt die Menge Phosphat enthalten wie unsere Versuchslösungen, so dürfte im Boden auch der Einfluß der Phosphate auf den Brechungsexponenten der Gele im allgemeinen nur gering sein.

Die Kieselsäuregele und Tonerdegele des Bodens werden außer diesen Salzen auch Eisenhydroxyd- und Humusgele adsorbieren oder sich mit ihnen und auch gegenseitig vermischen. Da der Brechungsexponent der braunen Eisenhydroxyd- und Humusgele sehr hoch liegt, wird auch der Brechungsexponent der ungefärbten Gele von ihnen erheblich beeinflußt. Der Brechungsexponent steigt mit der zunehmenden Tiefe der Braunfärbung. Bei nur schwach angefärbten Gelen ist daher eine ungefähre Bestimmung ihres Charakters noch möglich. Bei Mischungen von Kieselsäure- und Tonerdegel ist der Brechungsexponent von dem Anteil abhängig, den jedes der beiden Gele an dem Gemisch hat. Man kann daher aus seiner Höhe ungefähr die Zusammensetzung des Gemischs bestimmen.

Den wasserhaltigen Kieselsäure-Tonerde-Gelgemischen entsprechen von in der Natur vorkommenden Mineralien am besten

der Allophan und der Halloysit sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung als auch in ihrem Brechungsexponenten. Der Brechungsexponent des Allophans liegt infolge seines höheren Wassergehalts niedriger als der des Halloysits, wie auch bei den Gelgemischen ein erhöhter Wassergehalt den Brechungsexponenten herabdrückt. Der bereits kryptokristalline Montmorillonit hat infolge seiner dichteren Raumerfüllung einen etwas höheren Brechungsexponenten; er leitet zu den den Gelgemischen noch nahestehenden kristallisierten Mineralien Kaolin und Pyrophyllit über, die im Gegensatz zu den Gelen bereits scharf definierte Brechungsexponenten haben.

Im Anschluß an meine Ausführungen möchte ich noch kurz auf eine praktische mineralogische Bodenuntersuchung eingehen, die ich gemeinsam mit Herrn Dr. *Pfeffer* von der Preuß. Geologischen Landesanstalt ausführte. Es handelte sich um einen Basaltboden aus dem Westerwald, bei dem besonders interessierte, ob der Boden ein reiner Basaltboden war oder in seiner obersten Schicht eine Zufuhr von Lößmaterial bekommen hatte.

Wie die Tabelle zeigt, findet sich im ganzen Profil mit Ausnahme der Oberkrume kein Quarz. Da der Basalt keinen Quarz enthält, muß er der Oberkrume zugeführt sein. Orthoklas ist im tieferen Untergrund vorhanden. Etwas höher ist er zersetzt und tritt dann erst wieder in der Oberkrume auf. Der Plagioklas ist, je höher er im Profil liegt, um so stärker verwittert, bis plötzlich in der Oberkrume wieder fast frischer auftritt. Auch etwas Augit

	Laboratoriums-Nr.						
	12041	12042	12063	12044	12045	12046	12048
Quarz	2	0	0	0	0	0	0
Orthoklas	1	0	0	0	0	1	1
Plagioklas	2	1 [2])	1 [2])	1 [2])	1 [1])	2	3
Augit	1 [1])	1 [2])	0	1 [3])	1 [2])	3	4
Sericit, Karolin usw.	2	2	2	1—2	2	2	1
Apatit	0	1	0	0	0	1	1
Glimmer	1	0	0	0	1	1	1
Olivin	2 [2])	2 [2])	2—3 [2])	2 [2])	2—3 [2])	3	3—4
Eisenhydroxydgel	4	5	4	2—3	3	2	1
Kieselsäure- und Tonerdegel	5	5	5	5	5	5	2
Magnetit	1	1	2	1—2	2	2	2
Glas	0	0	0	1	1	2	2

Es bedeutet: [1]) zersetzt. [2]) stark zersetzt. [3]) sehr stark zersetzt.

scheint neu hinzugeführt zu sein. Der Apatit verschwindet im Verlauf der Verwitterung sehr bald, ebenso wie das Glas des Basalts. In der Oberkrume treten also plötzlich frische Mineralien und außerdem Quarz auf, der im Basalt überhaupt nicht vorkommt. Es muß also eine Zufuhr von Fremdmaterial stattgefunden haben, die hier nur in einer Einwehung von Lößmaterial bestanden haben kann. Daß der Boden überwiegend aus Verwitterungsresten des Basalts entstanden ist, geht aus dem in allen Schichten sehr hohen Gelreichtum und außerdem daraus hervor, daß sich in diesem Gel nach oben hin immer mehr die Tonerde anreichert, der Verlauf der Verwitterung also kontinuierlich ist. Denn es lag der Brechungsexponent der Probe 12044 zwischen 1,541 und 1,554, der der Probe 12042 zwischen 1,555 und 1,569 und der der Oberkrume 12041 zwischen 1,565 und 1,581, wodurch im Anschluß an meine früheren Ausführungen das immer stärkere Vorherrschen der Tonerde (und des Eisenhydroxyds) vor der Kieselsäure bewiesen wird.

Diese mikroskopischen Bodenuntersuchungen lassen sich bis zu Korngrößen von etwa 5 μ herunter ohne besondere Schwierigkeiten durchführen. Auch die Bestimmung von Mineralien bis zu etwa 2 μ läßt sich bei einiger Erfahrung noch durchführen. Unterhalb von 2 μ werden die Bestimmungen schnell immer unsicherer, und zwar um so unsicherer, je geringer die Doppelbrechung der Mineralien ist. Bei diesen feinen Korngrößen sind wir dann auf die Röntgenuntersuchungen angewiesen, mit Hilfe deren z. B. *Endell* neuerdings die Natur der feinsten Tonsubstanz weitgehend klären konnte.

Ich hoffe, in meinen Ausführungen gezeigt zu haben, daß durch die mineralogische Bodenuntersuchung neben der chemischen Analyse und in ihrer Ergänzung weitere wertvolle Aufschlüsse über den Verlauf der Verwitterungsvorgänge im Boden und für die praktische Einschätzung der Böden erhalten werden können. Zugleich hoffe ich gezeigt zu haben, daß die mineralogische Bodenuntersuchung nicht so schwierig ist, wie wohl jeder auf den ersten Blick erwartet, und daß auch schon mit nicht allzu tief gehenden mineralogischen Kenntnissen wertvolle Ergebnisse zu erhalten sind.

Phosphorsäurebeweglichkeit in Gegenwart von Humaten.

Von Dr. O. FLIEG.

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie A. G.

Wir wissen, daß die Beweglichkeit der Phosphorsäure im Boden stark behindert ist durch die Ca-, Fe- und Al-Ionen der Bodenlösung. Schon in den obersten 10—15 cm wird nach Profilanalysen von *Neubauer* die mit den mineralischen P_2O_5-Düngern gegebene oder daraus entstehende wasserlösliche Phosphorsäure als schwerlösliches Phosphat festgelegt und kann in diesem Zustande im wesentlichen nur noch auf mechanischem Wege, d. h. durch Bodenbearbeitung, fortbewegt werden.

Auch die Folgen der Phosphorsäurefestlegung sind bekannt. P_2O_5-Dünger werden, wie *P. Wagner* gezeigt hat, im Freiland nur mangelhaft ausgenützt, nämlich nur zu etwa 15% gegenüber der 60—70%igen Verwertbarkeit von Stickstoff und Kali; ferner sind gewisse Ertragsstörungen, Krankheitserscheinungen und Qualitätsmängel zweifellos auf lokalen Phosphorsäuremangel im Boden zurückzuführen.

Die Erfahrung zeigt nun, daß hoher Humusgehalt des Bodens die Phosphorsäureaufnahme günstig beeinflußt. Dabei handelt es sich nicht um Rohhumusböden, in denen die Löslichkeit der Phosphorsäure infolge Säurewirkung und infolge Fehlens der fällenden Basen ohne weiteres verständlich ist und sogar in unerwünschtem Maße vor sich geht, sondern gerade um den mit Basen abgesättigten, sog. milden Humus. Dieser Humus liegt aber in der Hauptsache an Calcium gebunden wasserunlöslich in Gelform vor, und es ist, wenn man nicht die bakterielle Säurebildung zur Erklärung heranziehen will, zunächst nicht einzusehen, in welcher Weise der milde Humus die Phosphorsäurebeweglichkeit in der Bodenlösung erhöhen soll.

Bei Sickerwasserversuchen mit verschieden gedüngten Böden ergab sich eine gewisse Parallelität zwischen der Farbe der Bodenfiltrate und deren P_2O_5-Gehalt der Art, daß tieferen Gelb- bis Braunfärbungen in der Regel höhere P_2O_5-Gehalte entsprachen. Da es sich dabei nicht um Färbungen durch Eisenoxyd oder Ton handelte, lag es nahe, diese Beziehung auf das die gelbe Farbe verursachende Alkali- bzw. Ammonhumat zurückzuführen. Die gelbe Farbe läßt erkennen, daß deren Bildung auch bei Überschuß an Kalk im Boden zumindest zeitweise möglich ist.

Rohe Humatlösungen sind hochdisperse Sole — reine Humate sollen sogar molekulardispers gelöst sein[1]) — und vermögen, wie schon *van Bemmelen*[2]) erkannte, nicht nur kolloide Suspensionen zu stabilisieren, sondern auch Kristalloide vor gegenseitiger Ausfällung zu schützen.

Es schien uns nun wichtig, diese schutzkolloidartige Wirkung der Humatsole in quantitativer Hinsicht näher zu prüfen, zumal die Literatur in dieser Richtung keinerlei Angaben enthält. Außerdem erschien uns die Frage auch deshalb interessant, weil sie bisher im Zusammenhang mit der Braunkohledüngung noch nicht diskutiert worden ist. Denn zweifellos müßte den huminsäurereichen Kohlen bei praktisch nennswertem Effekt gegenüber der Phosphorsäure eine besondere Bedeutung zuerkannt werden.

Unsere Versuche haben gezeigt, daß den Humaten aus alkalilöslicher Braunkohle in der Tat eine überraschend starke Förderung der P_2O_5-Löslichkeit zukommt. Inwieweit es sich dabei um die Bildung echter Lösungen oder aber feinster Suspensionen von Ca-Phosphaten handelt, ist noch nicht entschieden, ist aber für die Frage der Beweglichkeit von einem gewissen Dispersitätsgrad an auch unwichtig. Untersuchungen über die Teilchengröße sind im Gange. Wir benutzten zur Filtration durchweg die Weißbandfilter Nr. 598 von Schleicher & Schüll. Die Worte Lösung bzw. Löslichkeit, die der Kürze halber angewandt werden, sind also zunächst in diesem erweiterten Sinne aufzufassen.

Stabilisierung einer Lösung von $(NH_4)_2HPO_4 + CaCl_2$ durch Humatsol.

Die stabilisierende Wirkung von Ammonhumat auf gelöste Phosphorsäure kann man durch einen einfachen Modellversuch veranschaulichen. Man versetzt 25 cm³ Phosphatpuffer, $p_H = 7{,}15$ nach *Sörensen* (1:5 verdünnt), mit einigen Tropfen Humatsol von etwa dem gleichen p_H, das man durch Lösen von beispielsweise 20 g Humuskohle Gnadenreich in 400 cm³ 0,6 %igem Ammoniak erhält. Dem Gemisch fügt man 2,5 cm³ 0,1 %ige $CaCl_2$-Lösung zu und beobachtet die Ausfällung im Vergleich zu einer nicht mit Humat gemischten Phosphatlösung. Ohne Humat findet die normale Fällung statt, während in Gegenwart von Humat keinerlei Trübung der Lösung zu beobachten ist.

---

[1]) *Odén*, Die Humussäuren. Steinkopf, Dresden 1922. S. 102ff.

[2]) *Van Bemmelen*, Vers. Stat. **37**, 347.

Die Schutzwirkung erstreckt sich, wie Tabelle 1 zeigt, über das ganze für normale Kulturböden in Betracht kommende p_H-Gebiet.

Tabelle 1.

p_H-Bereich der Schutzwirkung von NH_4-Humat gegenüber $Ca^{..}$
Je 250 cm^3 Phosphatpuffer nach *Sörensen* mit 1,2 g P_2O_5.

p_H	g Humuskohle[1]) Gnadenreich	cm^3 NH_3-Lösung[2])	cm^3 $CaCl_2$ 0,25%ig	mg P_2O_5 nach 16 h ausgefällt
5,39	—	—	—	—
5,82	—	—	50	2,93
6,28	—	—	50	32,19
7,47	—	—	50	77,00
5,08	0,35	5,0	—	—
5,65	0,35	6,0	50	—
6,25	0,35	8,0	50	—
7,83	0,35	13,0	50	—

[1]) Mit 28,0% H_2O. [2]) 7 cm^3 24,8%ig in 1000 cm^3.

Wir sehen eine Reihe mit steigendem p_H ohne und mit Humatzusätzen (Kohle + NH_3). Diese letzteren waren im Nebenversuch auf den angestrebten p_H-Wert eingestellt.

Während ohne Humat mit steigendem p_H eine zunehmende Fällung eintritt, bleibt in Gegenwart von Humat die Phosphorsäure in allen p_H-Stufen zwischen 5,08 und 7,83 gelöst.

Weitere Versuche mit steigenden Humatzusätzen (Tabelle 2) ergaben für volle Schutzwirkung in den p_H-Stufen 7 und 8 ein Mindestverhältnis von etwa 1 Teil Humuskohle auf 4 Teile gelöste P_2O_5 (vgl. auch Tabelle 1).

Bei einem weiteren Versuch (Tabelle 3) wurde an Stelle von Ca-Chlorid Ca-Bicarbonat verwandt, das den Verhältnissen in der Bodenlösung besser entspricht.

Volle Schutzwirkung ist bei einer Gabe Kohle:P_2O_5 zwischen 1:9 und 1:1 erreicht worden. Der Grenzwert dürfte also auch hier etwa 1:4 entsprechen.

Die bisherigen Versuche zeigten nur die Schutzwirkung gegenüber dem Ca-Ion. In den nun folgenden Durchlaufversuchen wurde auch die Stabilisierung gegenüber den beiden anderen Antagonisten der Phosphorsäure im Boden, Aluminium und Eisen, mit erfaßt.

Tabelle 2.

Das Mindestverhältnis P_2O_5 : Humat für volle Schutzwirkung.
700 cm^3 Phosphatpuffer nach *Sörensen* (verdünnt) mit 2,0 g P_2O_5.

pH der Pufferlösung	g Humuskohle Gnadenreich (getrocknet)	cm^3 NH_3-Lösung*)	Kohle : P_2O_5	mg P_2O_5 ausgefällt
7,1	ohne	—	—	103,9
	0,125	1,5	0,25 : 4	86,0
	0,250	3,0	0,50 : 4	28,3
	0,375	4,5	0,75 : 4	15,0
	0,500	6,0	1 : 4	3,0
8,0	ohne	—	—	102,5
	0,125	1,5	0,25 : 4	86,5
	0,250	3,0	0,50 : 4	8,0
	0,375	4,5	0,75 : 4	4,1
	0,500	6,0	1 : 4	0,0

*) 7 cm^3 24,8%ig in 1000 cm^3 H_2O.

Tabelle 3.

Verhinderung der Ausfällung von $(NH_4)_2HPO_4$ durch $Ca(HCO_3)_2$.
600 cm^3 $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung mit 53,46 mg P_2O_5.
50 cm^3 CO_2-Lösg. mit 0,038 Gew.-% CO_2.
10 g $CaCO_3$ als Bodenkörper.
Schütteldauer: 24 h.

NH_4-Humat*) ccm	= mg Kohle	mg P_2O_5 gefällt
0,00	0,0	44,28
0,21	6,0	11,38
2,10	60,0	0,00
21,00	600,0	0,00

*) 29 g Humuskohle Gnadenreich 140° getr., 9,5 cm^3 NH_3 24,8%ig in 1000 cm^3.

Zu den Versuchen (Tabelle 4) dienten *Mitscherlich*-Gefäße mit je 6 kg Limburgerhofboden. Die Wassergabe betrug 100 cm^3 täglich.

I. Im 1. Versuch war lösliche P_2O_5 gegeben. Ohne Humat befanden sich 34,85 mg, mit Humat 66,89 mg P_2O_5 im Sickersaft.

II. Der 2. Versuch war ohne Zusatz von löslicher Phosphorsäure angesetzt. Hier handelt es sich also um die Mobilisierung

Tabelle 4.
Sickerwasserversuch in *Mitscherlich*-Gefäßen mit Limburgerhofboden.

I. 1 g P_2O_5 als $(NH_4)_2HPO_4$ je Gefäß.

	mg P_2O_5 im Sickerwasser nach 49 Tagen
ohne Humat	34,85
+ 10 g Humuskohle als NH_4-Humat*)	66,89

II. ohne P_2O_5.

	mg P_2O_5 im Sickerwasser nach 84 Tagen
ohne Humat	16,98
+ 10 g Humuskohle als NH_4-Humat[1])	24,14

*) 10 g Humuskohle Gnadenreich 2,6 cm^3 NH_3 25,0%ig.

der bodeneigenen schwer löslichen Phosphorsäure. Ohne Humat gingen 16,98 mg, mit Humat 24,14 mg P_2O_5 in Lösung.

Dieses Ergebnis deutete bereits darauf hin, daß das Humat nicht nur lösliches Phosphat vor der Ausfällung zu schützen, sondern auch die schwerer löslichen Phosphate des Bodens zu mobilisieren vermag.

Tatsächlich ergaben weitere Versuche, daß Di- und Tricalciumphosphat in Humatsol weit stärker löslich sind als in H_2O.

Am auffallendsten zeigt sich (Tabelle 5) das Lösungsvermögen des Humats gegenüber einer Reihe von in H_2O praktisch unlöslichen Rohphosphaten.

Wie haben wir uns nun den Mechanismus dieser Schutzwirkung bzw. dieser lösenden Wirkung vorzustellen?

Demolon[3]) nimmt an, daß sie eine allgemeine Eigenschaft der Anionen organischer Salze sei, die offenbar mit der Phosphorsäure lockere, nicht fällbare Verbindungen eingehen. Tatsächlich sind (Tabelle 6) die durch äquivalente Mengen der Ammonsalze verschiedener organischer Säuren aus Constantinephosphat gelösten P_2O_5-Mengen ziemlich gleich.

Eine andere, von *Brintzinger*[4]) ausgesprochene Erklärung geht dahin, daß die Huminsäure und damit sinngemäß die Humate infolge ihrer Oberflächenaktivität wirksam seien. Wir haben eine

[3]) *Demolon* u. *Bastisse*, Ann. agronom. **4**, 53 [1934].
[4]) *Brintzinger* u. *Baier*, Naturwiss. **20**, 254 [1932].

Tabelle 5.

Schüttelversuch mit Rohphosphaten und NH_4-Humat.

20 g Rohphosphat.
1000 cm^3 H_2O bzw. + Humatsol*).
Schütteldauer: 8 Tage.

	mg P_2O_5 im Filtrat	
	ohne Humat	mit Humat
Lahnphosphorit Asslar	0,54	206,84
Marokko	1,00	181,74
Safaja	0,86	240,04
Constantine	0,76	236,98
Hard-Rock	1,32	109,38
Kalaa-Djerda	0,38	32,38

*) 100 cm^3 einer Lösg. von { 29 g Humuskohle Gnadenreich getr. 9,5 ccm NH_3 24,8%ig in 1000 ccm.

Tabelle 6.

Löslichkeit von Rohphosphat in Lösungen von Ammonsalzen schwacher Säuren.

20 g Constantinephosphat.
äq. Mengen NH_4-Salz mit 0,129 g N pH = 7,8.
1000 ccm H_2O.
Schütteldauer: 8 Tage.

NH_4-Salz	mg P_2O_5 gelöst
Ohne	121,46
NH_4OH (Vergleich)	103,33
NH_4HCO_3	119,40
NH_4-Formiat	167,06
NH_4-Acetat	179,80
NH_4-Zitrat	178, 0
NH_4-Oxalat	177,80
NH_4-Humat	167,40

Reihe oberflächenaktiver Stoffe geprüft, und zwar nach gleicher Oberflächenaktivität dosiert und in 1%iger Lösung (Tabelle 7).

Dabei wurde festgestellt, daß die wirksamen Körper darunter gleichzeitig Salze schwacher organischer Säuren sind; die Nichtsalze, wie z. B. Saponin, zeigen keine nennenswerte Wirkung. Die Oberflächenaktivität an sich bedingt also keinen Effekt.

Demnach scheinen die Anionen an der Stabilisierung maßgebend beteiligt zu sein. Inwieweit daneben — insbesondere bei

Tabelle 7.

Schutzwirkung oberflächenaktiver Stoffe auf Phosphatlösungen.

100 ccm $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung 0,48%ig.
500 ccm oberflächenaktive Lösung 1%ig.
100 ccm $CaCl_2$-Lösung 0,43%ig.
Versuchsdauer: 12 h.

Oberflächenaktiver Stoff	mg P_2O_5 in 250 cm^3 Filtrat
Ohne	38,38
Ammonhumat	**65,40**
Na-choleinicum	**89,00**
Nekal A	**77,63**
Saponin	44,57
Na-Seife	**67,69**
Igepon	**78,80**
Zucker	37,68
Strohinfus	40,79

Tabelle 8.

Löslichkeit verschiedener Phosphate in NH_4-, Na- und K-Humat.

Ansatz: 10 g Rohphosphat (0,15-mm-Sieb).
2,5 g Humuskohle Gnadenreich als Humat.
Schütteldauer: 14 Tage je 8 h.

Phosphat	P_2O_5		Humatzusatz			
	%	g	ohne	NH_4- pH = 7,40	Na- pH = 7,48	K- pH = 7,39
Thomasmehl	15,1	1,51	2,68	2,04	1,92	**2,40**
Rhenaniaphosphat	31,2	3,12	34,96	88,44	**88,96**	85,88
Constantine-Phosph.	31,0	3,10	3,52	39,08	**60,64**	47,08
Marokko- ,,	33,8	3,38	0,80	55,12	51,00	**60,44**
Safi- ,,	30,8	3,08	3,60	**54,48**	37,88	41,04
Pebble- ,,	34,0	3,40	4,44	101,88	**117,60**	105,52
Pebble-Phosphat geglüht	32,0	3,20	4,00	19,92	**26,16**	22,08

der Lösung schwerlöslicher Phosphate — reine Dispersitätserhöhung eine Rolle spielt, bleibt zu untersuchen.

Es ist ferner die von *Gaarder*[5]) für die lösende Wirkung von Kieselsäure und Na-Silicat herangezogene Erklärung in Betracht zu ziehen, nämlich, daß auch die Huminsäure als solche und als Humat den „hemmenden Überschuß des Erdbodens von Sesqui-

[5]) *Gaarder*, Die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden.. Meddelelse Nr. 14, Vestlandets Forstlige Forsoksstation, Bergen 1930, S. 112—114.

oxyden und (oder) Kalk bindet" bzw. die an fällende „Kationen gebundenen PO_4-Anionen frei macht".

An dem Gesamteffekt der Fällungsverhinderung im Boden kann sich, wie weitere Versuche gezeigt haben, außer dem Huminsäure-Anion auch das Kation Natrium stark beteiligen. Für die Kationen NH_4 und K konnte ein gleicher Effekt bisher nicht nachgewiesen werden.

In reinen Modellversuchen zur Stabilisierung von gelöster P_2O_5 und mit Rohphosphaten kommt diese Überlegenheit des $Na^{\cdot}$ nicht immer zum Ausdruck. Hier sind, wie aus Tabelle 8 hervorgeht, gelegentlich $NH_4^{\cdot}$ bzw. $K^{\cdot}$ etwas stärker wirksam.

In Gegenwart von Boden zeigt sich dagegen eine eindeutige Überlegenheit des Na sowohl gegenüber zugesetztem löslichem Phosphat als gegenüber Rohphosphat.

Tabelle 9.

Sickerwasserversuch in *Mitscherlich*-Gefäßen mit steigenden Gaben von NH_4- und Na-Humat.

6 kg Rehhütteboden.
äq. Mengen Humat aus 30 g Humuskohle „Beschert Glück" pH 7,60.

% Kohle als Humat	mg P_2O_5 im Sickerwasser nach 8 Wochen			
	1 g P_2O_5 als $(NH_4)_2HPO_4$		10 g Constantinephosphat	
	NH_4-Humat	Na-Humat	NH_4-Humat	Na-Humat
Ohne	67,92		41,06	
0,1 %	108,92	121,33	41,50	42,21
0,25 %	126,29	132,61	49,62	63,76
0,50 %	111,31	134,48	58,21	176,71
0,75 %	99,63	**244,03**	36,48	170,71
1,00 %	99,44	204,94	—	**350,06**

Wenn nun aber, so war weiter zu schließen, das Na im Boden P_2O_5-stabilisierend und -lösend wirkt, so muß das besonders deutlich zum Ausdruck kommen in Gegenwart der Pflanze, die aus dem $NaNO_3$ das NO_3-Ion vorzugsweise aufnimmt und $Na^{\cdot}$ im Boden zurückläßt. Zu diesem Zweck ließen wir Senfpflanzen in einem mit $NaNO_3$ gedüngten Boden in Vegetationsgefäßen wachsen und führten die Gefäße nach einer Wachstumsdauer von 2 Monaten als Sickerwassergefäße weiter. Als Vergleich dienten Düngungen mit Ammonsulfat, Ca-Salpeter und Ca-Mg-Salpeter (Tabelle 10).

Tabelle 10.

Der kombinierte Effekt von Humat und Na·-Salpeter.

5. 10.—18. 12. 34 als Vegetationsversuch.
18. 12. 34—18. 1. 35 als Sickerwasserversuch.
P_2O_5-Gabe: 6 g P_2O_5 als Constantinephosphat.
1 g P_2O_5 als KH_2PO_4.
0,5% Humuskohle „Beschert Glück" als Na-Humat ph = 7,54.

1 g N als	mg P_2O_5 in $^1/_{10}$ des Sickerwassers	
	Unbepflanzt	Bepflanzt
Ohne Humat		
Ammonsulfat	26,21	26,55
Na-Salpeter	**50,25**	**73,41**
Ca-Salpeter	27,46	29,19
Ca-Mg-Salpeter	30,64	35,47
+ Na-Humat.		
Ammonsulfat	16,14	17,39
Na-Salpeter	**110,37**	**129,17**
Ca-Salpeter	28,50	24,43
Ca-Mg-Salpeter	33,40	38,11

Auffallenderweise zeigte sich in einer unbepflanzten Parallelreihe, daß schon $NaNO_3$ an sich die Beweglichkeit der Phosphorsäure im Vergleich zu Ammonsulfat, Ca-Salpeter und Ca-Mg-Salpeter stark erhöht, namentlich in Gegenwart von Humat. Der Na-Salpeter scheint mit dem Ca-Humat des Bodens eine doppelte Umsetzung einzugehen, bei der das stabilisierende Na-Humat gebildet wird.

Stärker ist die Wirkung des $NaNO_3$ nach Einwirkung der Pflanze. Während bei Düngung mit Ammonsalpeter, Ca-Salpeter und Ca-Mg-Salpeter die Beweglichkeit der Phosphorsäure nicht wesentlich verändert wurde, hat dieselbe in Gegenwart von Na-Salpeter eine deutlich lösende Wirkung ausgeübt.

Das deckt sich mit früheren Ergebnissen von Dr. *Pfaff* (Versuchsstation Limburgerhof), der in Gegenwart von NaCl im Sickerwasserversuch verstärkte Löslichkeit der P_2O_5 feststellte. Er fand weiter, daß Preßsäfte von Böden aus abgeernteten Vegetationsversuchen mit $NaNO_3$-Düngung im Vergleich zu Ammonsalpeter und Kalksalpeter auffallend reich an P_2O_5 waren. Diese Ergebnisse wurden damals nicht weiter verfolgt.

Vergleichen wir, wie sich diese Befunde mit Beobachtungen aus der Praxis vereinbaren lassen, so will es uns scheinen, daß der Humateffekt sich hinter mancher praktischen Maßnahme und Erfahrung verbirgt.

Wenn man ältere Obstbäume zwecks Verbesserung des Fruchtansatzes im Herbst und Winter durchdringend mit der humatreichen Jauche begießt, so geschieht das gewiß nicht, um ihnen Stickstoff zuzuführen, sondern um sie bis in die Tiefe mit P_2O_5 zu versorgen, denn diese ist bekanntlich der für den Fruchtansatz maßgebliche Nährstoff.

Wenn ferner die Stallmistphosphorsäure im Freiland bis zu 50% ausgenützt wird, so wird das nicht allein darauf beruhen, daß die Phosphorsäure in organischer Bindung nicht festlegbar ist, sondern wahrscheinlich auch darauf, daß sie in dem humathaltigen Medium, das der Stallmist im Boden schafft, gelöst bleiben kann.

Wenn endlich als Folge einer Kalkdüngung die Bodenphosphorsäure merkwürdigerweise beweglicher wird, so wahrscheinlich nicht nur deshalb, weil die bakterielle CO_2 die schwer löslichen Bodenphosphate aufschließt, sondern auch weil infolge des verstärkten bakteriellen Abbaus aus organischen Resten Huminsäuren und Ammoniak gebildet werden.

Auch die vielfach beobachtete überlegene Wirkung des Na-Salpeters zu Rüben ließe sich auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse zwanglos erklären. Der Na-Salpeter erhöht schon an sich, insbesondere aber nach Aufnahme des NO_3' durch die Pflanze, die Löslichkeit der Phosphorsäure, und diese Tatsache muß sich gerade bei der Zuckerrübe mit ihrem weit in die Tiefe gehendem Wurzelsystem besonders deutlich auswirken.

Unter welchen Bedingungen kann der Humateffekt im Boden zustandekommen?

Er tritt natürlicherweise ein, wenn aus den organischen Stickstoffverbindungen von Ernterückständen oder Wirtschaftsdüngern intermediär Ammoniak und Huminsäure gebildet wird.

In humusreichem Boden kann die Humatbildung allein schon durch Ammoniak- oder Jauchegaben gesteigert werden. Im gleichen Sinne, wenn auch schwächer, wirkt z. B. Na-Salpeter, besonders dann, wenn daraus im Boden unter dem Einfluß der Pflanze intermediär NaOH entsteht.

In humusarmen Böden, die bekanntlich besonders stark zu Phosphorsäurefestlegung neigen, bedarf es zur Auslösung des „Humateffektes" der Zufuhr sowohl von Huminkörpern als von Ammoniak (oder Alkali). Die Zufuhr der ersteren könnte als Huminkohle in Form von Ammon-, Alkali- oder Ca-Humat in Frage kommen. Als Alkaliquelle eignet sich neben direkter Ammoniak- und Jauchedüngung das aus Ernterückständen und

Wirtschaftsdüngern sich bildende Ammoniak sowie bei Düngung mit Natronsalpeter das frei werdende Na˙. Auch Düngemittel, in denen freies Ammoniak vorliegt, wie Diammonphosphat, oder aus denen Ammoniak intermediär entsteht, wie Harnstoff, haben humatbildende Wirkung. Allerdings hält diese nur solange an, als das Ammoniak nicht durch die Pflanze oder durch Nitrifikation entfernt ist.

Da in Gegenwart des Überschusses an Kalk im Kulturboden die Humatsole infolge der Bildung von Ca-Humat nicht beständig sind, kann sich der Humateffekt nur dann geltend machen, wenn zeitweise oder lokal die Bedingungen für die Bildung von Ammon- oder Alkalihumat gegeben sind, d. h. nach direkter Zufuhr von Ammoniak und Jauche oder in Gegenwart der oben bezeichneten langsam NH_3 oder Alkali bildenden Stoffe: Im ersteren Falle stoßweise, im letzteren langsamer aber stetiger; im Falle des Na-Salpeters wird sich die Humatbildung auf die Nähe der das NO_3-Ion aufnehmenden Pflanzenwurzel konzentrieren.

Während die Humatwirkung im Kulturboden durch dessen Kalküberschuß normalerweise begrenzt wird, scheint es doch auch vorzukommen, daß Humat zu direkt schädlicher P_2O_5-Auswaschung führen kann. Es ist dies der Fall auf Gülleweiden mit geringer Kulturschicht auf Urgesteinsböden. Diese Böden sind vielfach trotz der fortwährend starken Phosphorsäurezufuhr in einem Ausmaße P_2O_5-arm, das nicht allein durch den Entzug durch die Pflanze erklärt werden kann. Der Verdacht liegt nahe, daß die hohen Gaben an humatreicher Gülle auf diesen Böden zu Phosphorsäureauswaschung führen. Untersuchungen über diese Frage sind vorgesehen.

Die mitgeteilten Ergebnisse haben die Bedeutung der Humate für den Phosphorsäurehaushalt des Bodens dargetan. Sie sollen die Grundlage bieten für weitere Untersuchungen, insbesondere über die Frage, inwieweit P_2O_5-Beweglichkeit und -Aufnehmbarkeit durch die Pflanze parallel gehen und in welchem Maße sich der Humateffekt praktisch zur Auswirkung bringen läßt in Abhängigkeit von Boden, Düngung und Pflanzenart.

Versuche zur Bestimmung des aufnehmbaren Bodenstickstoffs durch Bestimmung des Chlorophyllgehaltes.

Von Prof. Dr. G. GASSNER und Dr. G. GOEZE.

Vorgetragen von G. Goeze.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes eines Bodens läßt sich bekanntlich verhältnismäßig leicht und schnell durchführen. Wesentlich schwieriger ist es jedoch, die im Boden vorhandene und von der Pflanze aufnehmbare Stickstoffmenge zu bestimmen. Hierfür kommt naturgemäß nur der Pflanzenversuch in Frage; jedoch erfordert die Ermittlung des Stickstoffgehaltes nach *Mitscherlich* viel Zeit und Mühe, so daß die Ausarbeitung einer schneller arbeitenden Methode einen Fortschritt bedeuten würde.

Die Versuche, über die im folgenden berichtet werden soll, konnten nur zu einem vorläufigen Abschluß gebracht werden. Ihre Veröffentlichung erfolgt in der Hoffnung, daß es anderen Stellen möglich sein wird, auf dem angegebenen Wege weiter zu arbeiten und die von uns gegebenen Anregungen als brauchbare Grundlage einer Bestimmungsmethode für den aufnehmbaren Bodenstickstoff zu bestätigen.

Es ist bekannt, daß die Pflanzen stickstoffreicher Böden durch ein besonders tiefes Grün ausgezeichnet sind. Untersuchungen hierüber liegen z. B. von *Maiwald*[1]), *Remy* und *Liesegang*[2]) usw. vor. Die bisher meist angewandte Methode der Chlorophyllbestimmung nach einer Farbenskala haben wir in unseren Versuchen durch die objektive Bestimmung mit dem Photometer ersetzt[3]). Dadurch ist es möglich, zu exakten quantitativen Werten zu kommen.

In unseren Untersuchungen über die Beziehungen von Assimilationsverhalten, Transpirationsgröße und Chlorophyllgehalt zeigte sich bei ausreichenden Beleuchtungsverhältnissen, daß der Chlorophyllgehalt um so größer ist, je höher die dem Boden zugesetzten N-Gaben waren. Unter den jeweiligen Ver-

[1]) Z. angew. Bot. **5**, 33—74 [1923].
[2]) Landwirtsch. Jb. **64**, 213—240 [1926].
[3]) Z. Bot. **27**, 257—340 [1934]; Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **36**, 61—85 [1934].

suchsbedingungen entspricht also ein gewisser Chlorophyllgehalt einer bestimmten N-Menge des Bodens. Danach bestände aber die Möglichkeit, aus dem Chlorophyllgehalt von entsprechend angezogenen Versuchspflanzen auf den Gehalt ihres Nährbodens an aufnehmbarem Stickstoff zu schließen. Es wäre nur erforderlich, einerseits Pflanzen in dem zu prüfenden Boden, andererseits gleichzeitig Pflanzen unter sonst gleichen Bedingungen in einer Reihe heranzuziehen, die als Nährboden Sand mit gestaffelten bekannten N-Gaben enthält. Die in beiden Fällen ermittelten Werte des Chlorophyllgehaltes gestatten bei einem Vergleich Rückschlüsse auf den Gehalt der Bodenprobe an aufnehmbarem Stickstoff.

Die einwandfreie Durchführung solcher Versuche ist jedoch an gewisse Voraussetzungen geknüpft:

1. Die Anzucht muß unter gleichen Lichtverhältnissen erfolgen, da die Belichtung den Chlorophyllgehalt maßgeblich bestimmt.

2. Die Anzucht muß bei guten Lichtverhältnissen erfolgen, da sich Unterschiede der Stickstoffdüngung bei unzureichender Beleuchtung nicht oder nur wenig in Unterschieden des Chlorophyllgehaltes auswirken.

3. Die Anzuchttemperatur darf während der lichtarmen Jahreszeit, vor allem während der Nachtstunden, nicht zu hoch gewählt werden, da zu hohe Temperaturen in gleicher Richtung wirken wie Lichtmangel.

4. Die je Pflanze gebotene Boden- und damit Stickstoffmenge muß begrenzt sein, damit bei einer Versuchsdauer von wenigen Wochen eindeutige Unterschiede des Chlorophyllgehaltes als Folge eines verschiedenen N-Gehaltes hervortreten können.

5. Eine Beeinflussung der Chlorophyllbildung durch andere Nährstoffe muß vermieden werden. Diese müssen daher in der Weise zugefügt werden, daß weder Mangel noch schädliche Überdüngung vorliegt.

Wir beginnen mit der Besprechung der Testversuche, d. h. derjenigen Versuchsreihen, in denen die Pflanzen in Sand mit Nährlösung unter gleichzeitiger Staffelung der N-Mengen angezogen wurden. Alle anderen Nährsalze wurden in gleicher Menge gegeben.

Die Aussaat erfolgte in Gläsern von 1 l Inhalt, die mit 1100 g Sand beschickt waren. Die je Gefäß gegebene Nährlösung (150 cm^3) enthielt:

695	mg K_2O[4])	= 15	mval K	als KCl
66,5	mg P_2O_5	= 4	mval P	als $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$
10	mg MgO	= 0,5	mval Mg	als $MgSO_4 . 7 H_2O$
420	mg CaO	= 15	mval Ca	als $CaCl_2$ bei NH_4NO_3 oder $Ca(NO_3)$ + $CaCl_2$ bei $Ca(NO_3)_2$ Düngung
500	mg $CaCO_3$ und 1 Tropfen einer 10 %igen $FeCl_3$-Lösung.			

Die N-Gaben wurden als NH_4NO_3 oder $Ca(NO_3)_2$ von 0—210 mg N gestaffelt; 14 mg N entsprechen einem mval.

Die Zahl der Pflanzen je Gefäß betrug 10 (12 Körner ausgesät, auf 10 Pflanzen verzogen). Als Versuchspflanzen dienten in den nachstehenden Versuchsreihen Friedrichswerther Berg Wintergerste und Petkuser Winterroggen.

Zur Erreichung gleicher Lichtverhältnisse haben wir die Anzuchtgefäße anfangs täglich umgestellt. Später sind wir dazu übergegangen, die Versuchspflanzen auf einer langsam rotierenden Scheibe anzuziehen, da diese Art der Anzucht sich in unseren früheren Versuchen mit künstlichem Licht bewährt hatte.

Zur Erzielung guter Lichtverhältnisse wurde in der dunklen Jahreszeit eine ausreichende künstliche Zusatzbeleuchtung angewandt.

Für die Chloro[illegible] wurde, soweit nicht anders erwähnt, das erste [illegible]chspflanzen benutzt. Von der Blattspitze gerechnet, wurde bei den 10 ersten Blättern eines Versuchsgefäßes ein 8 cm langes Stück abgeschnitten, die Breite dieses Stückes an drei Stellen gemessen und daraus die Blattfläche errechnet. Die abgeschnittenen Blattstücke wurden im gerauhten Glasmörser, anfangs unter Zusatz von etwas Quarzsand, in späteren Versuchen ohne Sand, zerrieben, das Chlorophyll auf einem Jenaer Glasfiltertiegel mit Aceton ausgezogen und die Lösung auf 50 cm^3 aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde die prozentuale Durchlässigkeit mit dem Stufenphotometer von *Zeiss* unter Zwischenschaltung des Filters S 61 gemessen (noch besser geeignet ist das neue Filter S 66, 6/3,5) und daraus der Extinktionskoeffizient k für 100 cm^2 Blattfläche (k/100 cm^2) als Maß des Chlorophyllgehaltes berechnet. Einzelheiten sind aus unseren bereits erwähnten Arbeiten zu ersehen.

Ein Bild von der Größe des Fehlers bei der Chlorophyllbestimmung vermittelt Tabelle 1. Darin sind die Ergebnisse einer Versuchsserie wiedergegeben, bei der die Pflanzen von 6 gleichzeitig und mit gleichem Nährboden angesetzten Versuchs-

[4]) Die oben angegebene Kaliummenge kann niedriger gewählt werden und wird im Vorschlag (siehe am Schluß dieser Mitteilung) auch mit 10 mval angegeben.

Tabelle 1.
Chlorophyllwerte der ersten Blätter von je 10 Roggenpflanzen, unter gleichen Bedingungen in 6 verschiedenen Gläsern angezogen.

Anzucht am 30. 12. 1933 in Sand + Nährlösung, Gewächshaus von etwa 18°, Tageslicht und künstl. Zusatzbeleuchtung während der Nachtstunden.

Gefäß	Fläche cm^2	Abgelesene Werte*)	Chlorophyll-gehalt k/100 cm^2	Abweichungen vom Mittel
1	40,0	41,6	0,475	— 0,002
2	39,0	42,8	0,475	— 0,002
3	39,0	43,4	0,465	— 0,012
4	40,0	42,1	0,470	— 0,007
5	39,2	42,1	0,480	+ 0,003
6	40,3	38,9	0,495	+ 0,018

*) Durchlässigkeit des Chlorophyllauszuges in Prozent. Mittel aus 6 Ablesungen.

gefäßen getrennt für sich geprüft wurden. Die Übereinstimmung ist befriedigend, obgleich in diesem Versuch die Herstellung gleicher Lichtverhältnisse nur durch tägliches Umstellen der Versuchsgefäße erfolgte.

Der Einfluß verschiedener Stickstoffgaben auf den Chlorophyllgehalt geht aus den Versuchen der folgenden Tabellen 2—4 und Abbildung 1—3 hervor. In dem Versuch von Tabelle 2 wurde Calciumnitrat als N-Quelle verwandt. In den beiden folgenden Versuchsreihen Ammoniumnitrat.

Tabelle 2.
Abhängigkeit des Chlorophyllgehaltes verschieden alter Roggenpflanzen vom N-Gehalt des Bodens.
Versuchsdurchführung:

Anzucht von je 10 Pflanzen in 1100 g Hohenbockaer Sand + 150 cm^3 Nährlösung (vgl. S. 108). Stickstoff als $Ca(NO_3)_2$ gegeben. Aussaat: 22. 6. 1934. Gewächshaus, Temperaturen um 20°.

Dat. d. Bestimmung	Alter d. Vers.-Pflanzen Tage	Chlorophyllgehalt (Extinktionskoeff. f. 100 cm^2 Blattfläche bei N-Gaben (je Vers.-Gef.) von					
		0	2,1 mg	8,4 mg	21 mg	42 mg	126 mg
2. 7.	10	0,420	0,505	0,660	0,725	0,760	0,870
6. 7.	14	0,440	0,430	0,700	0,775	0,820	0,840
11. 7.	19	0,245	0,295	0,435	0,610	0,730	0,835

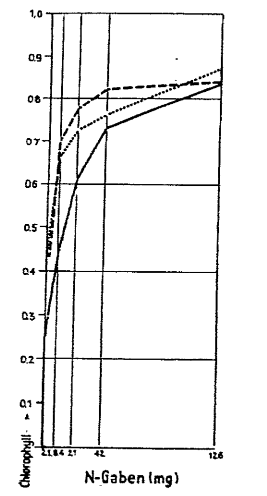
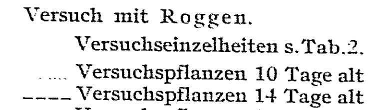


Abbildung 1.



Abhängigkeit des Chlorophyllgehaltes vom N-Gehalt des Bodens.

Versuch mit Roggen.

Versuchseinzelheiten s. Tab. 2.

.... Versuchspflanzen 10 Tage alt
---- Versuchspflanzen 14 Tage alt
—— Versuchspflanzen 19 Tage alt

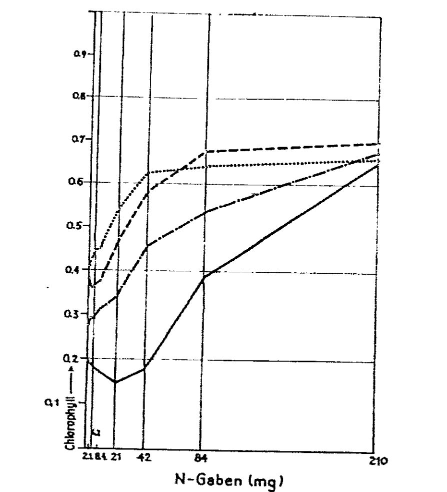


Abbildung 2.

Abhängigkeit des Chlorophyllgehaltes vom N-Gehalt des Bodens.

Versuch mit Roggen.

Versuchseinzelheiten s. Tab. 3.

. . . . Versuchspflanzen 10 Tage alt
---- Versuchspflanzen 16 Tage alt
-·-·- Versuchspflanzen 23 Tage alt
Versuchspflanzen 28 Tage alt

Abbildung 3

Abhängigkeit des Chlorophyllgehaltes vom N-Gehalt des Bodens.

Versuch mit Gerste.

Versuchseinzelheiten s. Tab. 4.

. . Versuchspflanzen 16 Tage alt
---- Versuchspflanzen 25 Tage alt
—— Versuchspflanzen 31 Tage alt

Der Anstieg des Chlorophyllgehaltes mit zunehmenden N-Gaben ist zunächst steil, um dann allmählicher zu werden. Da wir den Chlorophyllgehalt des ersten Blattes bestimmen, dieses aber bei geringen N-Gaben zeitiger entleert und funktionslos wird als bei guter N-Versorgung, finden wir bei 19 Tage alten Pflanzen und geringen N-Gaben tiefere Chlorophyllwerte als bei jungen Pflanzen.

Die Bedeutung des Alters der Pflanzen für die Versuchsergebnisse geht noch klarer aus dem in Tabelle 3, Abb. 2, wiedergegebenen Versuch hervor, wo die Stickstoffgabe stärker gestaffelt, gleichzeitig aber auch das Alter der Versuchspflanzen in weiterem Umfange variiert wurde.

Tabelle 3.
Abhängigkeit des Chlorophyllgehaltes verschieden alter Roggenpflanzen vom N-Gehalt des Bodens.

Versuchsdurchführung:

Anzucht von je 10 Pflanzen in 1100 g Hohenbockaer Sand + 150 cm³ Nährlösung (vgl. S. 108). Stickstoff als Ammoniumnitrat gegeben. Aussaat 30. 1. 1934. Gewächshaus, Temperatur von 15°, künstl. Zusatzbeleuchtung von 23—4 Uhr.

Dat. d. Bestg.	Alter d. Pfl.	Chlorophyllgehalt (Extinktionskoeffizient f. 100 cm² Blattfläche) bei N-Gaben (je Vers.-Gef.) von							
	Tage	0	2,1 mg	4,2 mg	8,4 mg	21 mg	42 mg	84 mg	210 mg
10. 2.	10	0,410	0,425	0,445	0,450	0,540	0,625	0,640	0,660
15. 2.	16	0,380	0,360	0,365	0,375	0,465	0,580	0,675	0,700
22. 2.	23	0,275	0,290	0,290	0,310	0,340	0,455	0,535	0,675
27. 2.	28	0,195	0,190	0,180	0,170	0,145	0,175	0,385	0,650

Tabelle 4.
Abhängigkeit des Chlorophyllgehaltes verschieden alter Gerstenpflanzen vom N-Gehalt des Bodens.

Versuchsdurchführung und Versuchsbedingungen wie in Tab. 3. Stickstoff als NH_4NO_3 gegeben. Aussaat 17. 2. 1934.

Dat. d. Bestimmung	Alter d. Vers.-Pflanzen	Chlorophyllgehalt (Extinktionskoeff. f. 100 cm² Blattfläche) bei N-Gaben (je Vers.-Gef.) von					
	Tage	0	4,2 mg	21 mg	42 mg	84 mg	210 mg
5. 3.	16	0,495	0,595	0,725	0,800	0,805	0,825
14. 3.	25	0,440	0,510	0,765	0,910	0,960	0,955
20. 3.	31	0,295	0,140	0,480	0,775	0,890	0,965

Danach bedeuten steigende N-Gaben bei jungen Pflanzen zunächst einen starken Anstieg der Chlorophyllwerte des ersten Blattes; der Chlorophyllgehalt nähert sich dann offensichtlich einem Maximum, so daß eine Steigerung der N-Gaben von 42 auf 210 bzw. von 84 auf 210 mg keine wesentliche Erhöhung des Chlorophyllgehaltes mehr bewirkt. Bei 23 Tage alten Pflanzen liegt für die ganze Spanne von 0—210 mg N je Versuchsgefäß annähernde Proportionalität zwischen N-Gaben und Chlorophyllgehalt vor. Bei 28 Tage alten Pflanzen greifen im ersten Blatt nunmehr wieder die Abbau- und Ableitungsvorgänge störend ein, soweit geringe N-Gaben (bis 42 mg N je Versuchsgefäß) geboten wurden; dagegen tritt die Wirkung höherer N-Gaben (84, 210 mg) auf den Chlorophyllgehalt jetzt weit deutlicher hervor, als wir dies bei jungen Pflanzen für diese Gaben beobachten konnten. Es liegt also in dem von uns zunächst untersuchten ersten Blatt durchaus nicht immer eine einfache Proportionalität zwischen N-Gaben und Chlorophyllgehalt vor, was die Bedeutung des Chlorophyllgehaltes als Indicator der im Boden vorhandenen Stickstoffmengen naturgemäß erschwert. Wir müssen unter allen Umständen das Alter der Pflanze mitberücksichtigen; die stärksten Ausschläge des Chlorophyllgehaltes haben wir bei jungen Pflanzen für die geringen Stickstoffgaben, während wir uns bei den älteren Pflanzen mit dem Stickstoff bereits im Mangel befinden. Die Benutzung älterer Pflanzen bietet aber bei höheren N-Gaben wieder Vorteile gegenüber jungen Pflanzen; denn die Wirkung solcher Gaben äußert sich bei älteren Pflanzen in weit stärkeren Verschiedenheiten des Chlorophyllgehaltes als bei jungen. Erwähnt sei weiter noch, daß bei sehr geringen N-Gaben, bei älteren Pflanzen auch bei geringen N-Gaben, eine Unstetigkeit der Chlorophyllkurve vorliegt. Es ist aber auch möglich, daß nach Verbrauch des N-Vorrates Abbauerscheinungen auftreten und die Chlorophyllwerte einem gewissen Endwert zustreben, der natürlich Schwankungen unterliegt.

Wir können nunmehr zur Besprechung derjenigen Versuche übergehen, in denen wir durch vergleichende Chlorophyllbestimmungen versucht haben, in Bodenproben den Gehalt an aufnehmbarem Stickstoff festzustellen. Der erste Versuch dieser Art ist in den Tabellen 5 a—c wiedergegeben. Zur Untersuchung gelangten drei Bodenproben der Dauerdüngungsparzellen unseres Versuchsfeldes (KP, KPN und PN-Parzellen). Von jeder Probe wurden 250, 500 und 750 g lufttrockenen Bodens in die 1-l-Kulturgefäße eingefüllt und diese mit Hohenbockaer Sand auf

1100 g aufgefüllt. Jedes Versuchsgefäß erhielt dazu 150 cm^3 stickstofffreie Nährlösung (vergleiche Seite 108). Die Vergleichspflanzen wurden in Sand mit Nährlösung und steigenden N-Gaben (1100 g Hohenbockaer Sand + 150 cm^3 Nährlösung) gleichzeitig und unter gleichen Versuchsbedingungen herangezogen. Die Zahl der Pflanzen je Versuchsgefäß betrug übereinstimmend wieder 10. Die Chlorophyllbestimmungen erfolgten zweimal (21 und 27 Tage nach Aussaat).

Der Vergleich der mit 250, 500 und 750 g Bodenmenge je Versuchsgefäß durchgeführten Versuche (Tabelle 5a) ergibt Steigerung des Chlorophyllgehaltes mit zunehmender Bodenmenge. Aus der Tatsache, daß der Chlorophyllgehalt der 27 Tage

Tabelle 5a.

Chlorophyllgehalt des ersten Blattes von Roggenpflanzen bei Anzucht in 250, 500 und 750 g Boden von 3 Parzellen der Dauerdüngungsversuche.

Bodenentnahme: 13. 1. 1934.

Bodenmenge mit Hohenbockaer Sand auf 1100 g aufgefüllt und 150 cm^3 stickstofffreie Nährlösung zugegeben. Anzucht bei Tageslicht im Gewächshaus bei Temperaturen von 15° und unter Anwendung künstlicher Zusatzbelichtung während einiger Nachtstunden.

Parzelle	Datum der Bestimmung	Alter der Pflanzen in Tagen	Chlorophyllgehalt (Extinktionskoeffizient für 100 cm^2 Blattfläche) bei Bodenmengen von		
			250 g	500 g	750 g
KP	6. 2.	21	0,395	0,485	0,525
	12. 2.	27	0,130	0,260	0,315
KPN	6. 2.	21	0,390	0,480	0,550
	12. 2.	27	0,160	0,255	0,300
PN	6. 2.	21	0,390	0,440	0,525
	12. 2.	27	0,150	0,225	0,345

Tabelle 5b.

Testversuch zu 5a.

Pflanzen in Sand + Nährlösung mit gestaffelten Gaben von $Ca(NO_3)_2$. Versuchsbeginn und Versuchsdurchführung gleichzeitig mit Versuch 5a.

Datum der Bestimmung	Alter der Pflanzen in Tagen	C[illegible]lt (Extinktionskoeffizient für 10[illegible] bei N-Gaben (je Gefäß) von				
		4,2 mg	21 mg	42 mg	84 mg	210 mg
6. 2.	21	0,385	0,500	0,575	0,655	0,645
12. 2.	27	0,180	0,265	0,405	0,505	0,530

Tabelle 5c.
Graphisch ermittelte Menge des in 250, 500 und 750 g Boden vorhandenen aufnehmbaren Stickstoffs und Umrechnung auf N-Gehalt je kg Boden.
(Versuchsunterlagen Tab. 5a und 5b.)

Parzelle	Datum der Bestimmung	Alter der Pflanzen in Tagen	N-Gehalt (mg) in 250 g Boden	500 g Boden	750 g Boden	N-Gehalt (mg) je kg Boden bei Verwendung von 250 g	500 g	750 g
KP	6. 2.	21	5,6	18,9	28,0	22,4	37,8	37,3
	12. 2.	27	—	20,0	28,7	—	40,0	38,3
KPN	6. 2.	21	5,4	18,2	35,0	21,6	36,4	46,5
	12. 2.	27	—	18,9	26,5	—	37,8	35,3
PN	6. 2.	21	5,4	12,6	28,0	21,6	25,2	37,3
	12. 2.	27	—	13,0	33,0	—	26,0	44,0

alten Pflanzen gegenüber 21 Tage alten Pflanzen eine starke Abnahme erfährt, können wir nach dem bisher Mitgeteilten bereits schließen, daß der Gehalt des Bodens an aufnehmbarem Stickstoff verhältnismäßig gering sein muß.

Dies wird durch den Vergleich der in Tabelle 5a enthaltenen Chlorophyllwerte mit den Ergebnissen der gleichzeitig durchgeführten Testversuche mit gestaffelten bekannten N-Gaben (Tabelle 5b) bestätigt. Wenn wir die Chlorophyllwerte dieser Testversuche in der in den Abb. 1—3 angegebenen Weise graphisch auftragen, so können wir aus dieser graphischen Darstellung ohne weiteres für die mit den Bodenproben gefundenen Chlorophyllwerte die diesen Werten entsprechenden Mengen aufnehmbaren Bodenstickstoffs ablesen. Tabelle 5c enthält die auf diesem Wege ermittelten N-Mengen.

Bei den Ergebnissen fällt auf, daß die mit geringen Bodenmengen, vor allem 250 g, zum Teil auch noch 500 g, je Versuchsgefäß erhaltenen Werte für die Mengen aufnehmbaren Stickstoffs im Kilogramm Boden wesentlich geringer sind, als die auf die gleiche Einheit Bodenmasse bezogenen Werte bei Anzucht der Pflanzen in 750 g Boden. Worauf dies beruht, läßt sich nicht entscheiden, es ist möglich, daß die Wurzelentwicklung und damit die Aufnahmemöglichkeit der Bodensalze bei dem in den Versuchen mit nur 250 g Boden unzweifelhaft vorliegenden starken N-Mangel zu wünschen übrigläßt.

Wenn wir berücksichtigen, daß es sich bei dem in den vorstehenden Tabellen 5a—c wiedergegebenen Versuch um unseren

ersten Versuch zur Feststellung des aufnehmbaren Bodenstickstoffs handelt, so erscheinen die erhaltenen Ergebnisse doch recht vielversprechend. Denn wir sind zu Werten gekommen, die in den Wiederholungen (Pflanzen von 21 und 27 Tagen Alter) zum Teil sogar recht gut übereinstimmen. Auffallend ist allerdings, daß der Boden der KPN- und PN-Parzellen keinen höheren N-Gehalt aufweist als derjenige der KP-Parzelle, die seit Jahren keinen Stickstoff erhalten hat. Jedoch wird dies Ergebnis durch die in den folgenden Tabellen 6a—c enthaltenen Befunde durchaus verständlich und erklärt sich dadurch, daß die N-Düngung der Parzellen im Frühjahr 1933, die Entnahme der Bodenproben aber erst im Januar 1934 erfolgt war. Der im vorhergehenden Frühjahr gegebene Stickstoff war naturgemäß nach so langer Zeit nicht mehr nachweisbar. Erwähnt sei noch, daß die Parzellen im Sommer 1933 Weizen getragen hatten.

In der folgenden Tabelle 6 ist eine Versuchsreihe wiedergegeben, in der Chlorophyllbestimmungen zum Nachweis einer im Felde gegebenen Stickstoffdüngung benutzt wurden. Von einer mit 1 Ztr. Natronsalpeter je Morgen gedüngten Bodenparzelle wurden zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Düngung Bodenproben entnommen. Zum Vergleich dienten Bodenproben eines ungedüngt gebliebenen Teiles des betreffenden Feldstückes. Die Bodenproben dienten wieder zu der unter gleichmäßigen Bedingungen durchgeführten Anzucht von Roggenpflanzen, deren erstes Blatt 10—22 Tage nach erfolgter Aussaat auf Chlorophyllgehalt geprüft wurde. Versuchseinzelheiten sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Der Versuch brachte ein eindeutiges Ergebnis. Es war ohne weiteres möglich, die gegebene Salpeterdüngung durch den wesentlich erhöhten Chlorophyllgehalt der Versuchspflanzen nachzuweisen, falls die Bodenproben 4 und 7 Tage nach der Düngung dem Felde entnommen und verarbeitet wurden. Erfolgte die Probeentnahme 14 Tage nach der Düngung, so war die Zunahme des Chlorophyllgehaltes gegenüber ungedüngt bereits wesentlich schwächer. Ein Teil des gegebenen Stickstoffs muß also bereits verschwunden sein. 42 Tage nach erfolgter Düngung lassen sich gedüngte und ungedüngte Parzellen nicht mehr durch den Chlorophyllgehalt der in den Proben angezogenen Roggenpflanzen unterscheiden; der am 2. 8. gegebene Natronsalpeter ist am 13. 9. nicht mehr nachweisbar, wobei nochmals erwähnt sei, daß die gedüngte Fläche unbestellt geblieben war.

Leider konnten aus äußeren Gründen zu den Versuchen in Tabelle 6 keine Vergleichsversuche mit Pflanzen durchgeführt werden, die in Sand und Nährlösung mit gestaffelten N-Gaben herangezogen waren. So läßt sich die Frage nicht beantworten, ob wir in diesen Versuchen die gegebene N-Düngung quantitativ

Tabelle 6.

Versuch zum Nachweis einer Stickstoffdüngung durch vergleichende Chlorophyllbestimmungen an Roggenpflanzen, die in dem Boden zur Entwicklung kommen.

Ungedüngt = Bodenprobe der ungedüngten Vergleichsparzelle. Gedüngt = Bodenprobe der am 2. 8. 1934 mit 1 Ztr. Natronsalpeter je Morgen gedüngten Parzelle. Die Proben wurden zu 4 verschiedenen Zeitpunkten (6. 8., 9. 8., 16. 8. und 13. 9.) den Parzellen entnommen und in folgender Weise untersucht: Je Versuchsgefäß wurden, berechnet auf Trockengewicht, 750 g Boden mit 250 g Sand vermischt und 100 g Sand als Decke gegeben. Jedes Gefäß enthielt 150 cm³ N-freie Nährlösung und wurde mit 10 Roggenpflanzen beschickt. Anzucht der Pflanzen auf der rotierenden Scheibe im Gewächshaus bei Temperaturen um 20°.

Entnahme der Bodenprobe	Tage nach Düngung	Feststellung des Chlorophyllgehaltes nach Tagen	Chlorophyllgehalt der ersten Blätter (Extinktionskoeffizient für 100 cm² Blattfläche)		Zunahme des Chlorophyllgehaltes durch die N-Düngung
			ungedüngt	gedüngt	%
6. 8.	4	10	0,510	0,670	+ 31
		15	0,470	0,670	+ 43
		22	0,325	0,640	+ 97
9. 8.	7	10	0,510	0,705	+ 38
		15	0,420	0,745	+ 78
		22	0,320	0,425	+ 33
16. 8.	14	10	0,505	0,640	+ 27
		15	0,535	0,640	+ 20
		22	0,365	0,325	− 11
13. 9.	42	10	0,575	0,595	+ 3
		15	0,620	0,615	− 1

richtig wiedergefunden haben. Denn aus der prozentualen Erhöhung des Chlorophyllgehaltes können wir nur dann auf die absoluten N-Werte schließen, wenn wir den ganzen Verlauf der Chlorophyllkurve unter den jeweiligen Versuchsbedingungen: Licht, Temperatur, Alter der Versuchspflanze usw. kennen, was eben leider nicht der Fall war. Immerhin können wir mit einiger Vorsicht die Befunde anderer, ungefähr in der gleichen Jahreszeit durchgeführter Versuche zur Beurteilung heranziehen, und diese machen es recht wahrscheinlich, daß wir tatsächlich den als

N-Düngung gegebenen Stickstoff in den Chlorophyllbestimmungen voll nachweisen können. An sich ist auch gar kein Grund vorhanden, warum das nicht möglich sein soll, denn in den Versuchen mit Sand + Nährlösung und gestaffelten N-Gaben gehen wir ja gerade von dieser Voraussetzung aus.

So erscheint es uns tatsächlich möglich, durch Chlorophyllbestimmungen an jungen Getreidepflanzen zur Feststellung der im Boden vorhandenen von den Pflanzen ausnutzbaren Stickstoffmengen zu kommen. Unsere bisherigen Bestimmungen sind an dem ersten Blatt der in dem zu prüfenden Boden angezogenen Pflanze durchgeführt, wobei die gefundenen Chlorophyllwerte auf die Blattflächeneinheit von 100 cm² bezogen wurden. Ob die bisherige Art der Bestimmung und die getroffene Wahl der Bezugsgröße die glücklichste Lösung darstellen, soll damit nicht gesagt sein; im Gegenteil, es erscheint durchaus möglich, daß andere Wege noch geeigneter sind. So wurden die Ausschläge größer, wenn wir nicht den Chlorophyllgehalt für die Blattflächeneinheit von 100 cm², sondern den Gesamtchlorophyllgehalt der ersten Blätter überhaupt bestimmen; denn die Blattfläche verändert sich in dem gleichen Sinne wie der Chlorophyllgehalt, wenn wir die Stickstoffgabe steigern. Und so muß es noch vorteilhafter erscheinen, den Chlorophyllgehalt der ganzen Pflanze als Maßstab zugrunde zu legen.

In der folgenden Tabelle 7 ist ein Versuch wiedergegeben, der den eben erwähnten Gedankengängen entsprungen ist. Hier sind bei Anzucht mit steigenden N-Gaben Frischgewicht, Trockengewicht, absoluter und prozentualer Wassergehalt, Chlorophyllgehalt je Gramm Frischgewicht und Chlorophyllgehalt der gesamten oberirdischen Masse festgestellt und in Vergleich gesetzt. Nach der Bestimmung des Frischgewichtes werden die Pflanzen im verdunkelten Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet und der Chlorophyllgehalt aus der trockenen Masse bestimmt. Besondere Vorversuche hatten ergeben, daß die Bestimmung des Chlorophyllgehaltes aus der trockenen Masse zu den gleichen Werten führt wie die Extraktion frischer Blätter. Es empfiehlt sich, der trockenen Masse vor der Acetonextraktion des Chlorophylls etwas Wasser zuzusetzen.

Während der prozentuale Wassergehalt sich durch N-Düngung fast unbeeinflußt zeigt, weisen alle anderen untersuchten Größen innerhalb des Spielraumes von 8,4—210 mg N eine Zunahme mit steigenden N-Mengen auf. Wenn zwischen 0 und 8,4 mg N keine Korrelationen zwischen N-Gehalt und ge-

Tabelle 7a.

Frischgewicht, Trockengewicht, Wassergehalt (total und prozentual) und Chlorophyllgehalt (je g Frischgewicht und total) der gesamten oberirdischen Masse von 10 Roggenpflanzen bei Anzucht mit steigenden Ammoniumnitratgaben.

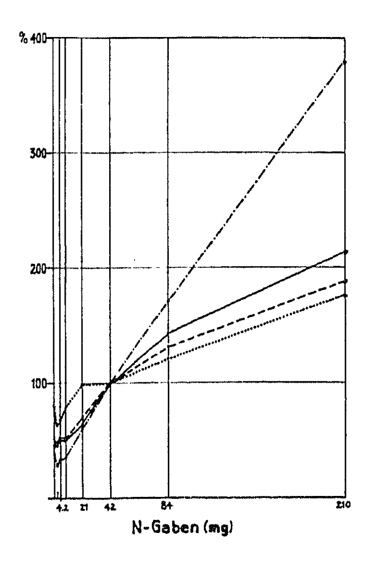
Versuchsdurchführung:

Je 10 Roggenpflanzen in 1100 g Sand + Nährlösung (s. S. 108). Aussaat: 30. 1. 1934, Ernte der Pflanzen: 1. 3. 1934.

N je Versuchsgefäß mg	Frischgewicht g	Trockengewicht g	Wassergehalt (total) g	Wassergehalt (prozentual) %	Chlorophyllgehalt je g Frischgewicht	Chlorophyllgehalt der gesamten oberirdischen Masse
0	1,48	0,21	1,27	86	0,205	**3,2**
2,1	1,50	0,20	1,30	87	0,160	**2,4**
4,2	1,64	0,22	1,42	87	0,170	**2,8**
8,4	1,61	0,22	1,39	86	0,185	**3,0**
21	2,04	0,29	1,75	86	0,250	**5,1**
42	3,26	0,42	2,84	87	0,255	**8,5**
84	4,67	0,55	4,12	88	0,310	**14,5**
210	6,98	0,79	6,19	89	0,450	**31,4**

fundenen Werten bestehen, so kann dies wieder damit zusammenhängen, daß in dem Versuch von Tabelle 7a verhältnismäßig alte Pflanzen (30 Tage) verwandt sind, während die Feststellung von Unterschieden durch geringe N-Gaben nach den früheren Ausführungen an die Verwendung junger Pflanzen gebunden scheint. Außerdem muß natürlich berücksichtigt werden, daß die Pflanzen von dem Samen her gewisse N-Mengen mitbringen, deren Bedeutung bei geringer N-Düngung natürlich weit stärker ins Gewicht fällt als bei höheren Gaben. Die Beziehung zwischen N-Düngung und den im vorstehenden erwähnten Faktoren werden klarer, wenn wir statt der gemessenen Werte die relativen Werte einführen, wobei in der folgenden Tabelle 7b und der graphischen Darstellung in Abb. 4 die bei einer N-Gabe von 42 mg je Versuchsgefäß gefundenen Werte gleich 100 gesetzt sind.

Von allen untersuchten Faktoren weist dauernd der Gesamtchlorophyllgehalt der oberirdischen Pflanzenteile die stärksten und vor allem die gleichmäßigsten Ausschläge auf; hier können wir innerhalb des gewaltigen Spielraumes von 8 mg bis 210 mg N-Gaben je Versuchsgefäß von einer ausgezeichneten Proportionalität zwischen N-Düngung und Wirkung derselben auf den



Relative Werte von Frischgewicht, Trockengewicht, Wassergehalt, Chlorophyllgehalt je Gramm Frischgewicht und Chlorophyllgehalt der gesamten oberirdischen Masse in 30 Tage alten Roggenpflanzen bei Anzucht mit steigenden N-Gaben unter sonst gleichmäßigen Versuchsbedingungen.

—— Frischgewicht.
- - - Trockengewicht.
. . . . Chlorophyllgehalt je Gramm Frischgewicht.
-·-·- Chlorophyllgehalt der gesamten oberirdischen Masse.

Abbildung 4.

Tabelle 7b.
Relative Werte von Frischgewicht, Trockengewicht und Chlorophyllgehalt (je g Frischgewicht und total) von 10 Roggenpflanzen bei Anzucht mit steigenden Ammoniumnitratgaben.

Berechnet nach Tabelle 7a.
Werte bei 42 mg N je Versuchsgefäß = 100 gesetzt.

N je Versuchs-Gefäß mg	Frisch-gewicht	Trocken-gewicht	Wasser-gehalt	Chlorophyll-gehalt je g Frisch-gewicht	Chlorophyll-gehalt der gesamten oberirdischen Masse
0	45	50	45	80	**38**
2,1	46	48	46	63	**28**
4,2	50	52	50	67	**33**
8,4	49	52	49	78	**35**
21	63	69	62	98	**60**
42	100	100	100	100	**100**
84	143	131	145	121	**171**
210	214	188	218	176	**380**

Faktor Chlorophyllgehalt sprechen. Auf die Gründe, warum gerade der Gesamtchlorophyllgehalt den besten Maßstab für die Wirkung der N-Düngung abgibt, haben wir weiter oben schon hingewiesen; die für sich weniger deutlichen Ausschläge von

Frischgewicht und Chlorophyllgehalt je Blattflächeneinheit addieren sich naturgemäß in dem Chlorophyllgehalt der gesamten oberirdischen Masse.

Auf Grund dieser Feststellungen schlagen wir vor, den Gehalt von Bodenproben an aufnehmbarem Stickstoff so zu bestimmen, daß der Chlorophyllgehalt der gesamten oberirdischen Masse der in den zu prüfenden Bodenproben angezogenen jungen Getreidepflanzen mit dem Chlorophyllgehalt der gesamten oberirdischen Masse solcher Getreidepflanzen verglichen wird, deren Anzucht unter sonst genau gleichen Versuchsbedingungen in Sand und Nährlösung mit steigenden N-Gaben erfolgt ist. Dieses Verfahren bietet gegenüber der zuerst von uns in Aussicht genommenen Benutzung des Chlorophyllgehaltes der Blattflächeneinheit nicht nur den Vorteil größerer und der N-Düngung weitgehend proportionaler Ausschläge, es ist auch in der Durchführung einfacher, weil das Abschneiden und Ausmessen einzelner Blattstückchen unterbleibt, und es ist gleichzeitig zuverlässiger, weil durch die Untersuchung großer Massen die individuellen Schwankungen der einzelnen Blatteile weitgehend ausgeglichen werden.

So unterbreiten wir hiermit folgenden Vorschlag für die biologische Bestimmung des aufnehmbaren Stickstoffs im Boden.

I. Ansetzen der für die biologische N-Bestimmung erforderlichen Versuchsreihen.

A. Versuche mit dem zu prüfenden Boden.

750 g lufttrockener Boden mit 250 g Hohenbockaer Sand vermischt in 1-Liter-Gläser gefüllt und mit 100 g Hohenbockaer Sand bedeckt. Sinngemäß vorher bzw. nachher mit 150 cm³ Nährlösung befeuchtet, die folgende Mengen an N-freien Nährsalzen enthält.

745 mg KCl
250 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
40 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
550 mg $CaCl_2$
500 mg $CaCO_3$
1 Tropfen einer 10%igen $FeCl_3$-Lösung

B. Gleichzeitig angesetzte Testversuche.

Je 1-Liter-Gefäß 1100 g Hohenbockaer Sand mit 150 cm³ Nährlösung versetzt, die außer den vorstehend erwähnten Salzen enthält:

Gefäß B 1: 86 mg NH_4NO_3 = 15 mg N
Gefäß B 2: 172 mg NH_4NO_3 = 30 mg N
Gefäß B 3: 344 mg NH_4NO_3 = 60 mg N
Gefäß B 4: 516 mg NH_4NO_3 = 90 mg N
Gefäß B 5: 688 mg NH_4NO_3 = 120 mg N
Gefäß B 6: 860 mg NH_4NO_3 = 150 mg N

II. Aussaat und Kultur der Versuchspflanzen.

Je Kulturgefäß 12 Roggenkörner auslegen, Pflanzen nach Auflaufen auf 10 verziehen. Roggenkörner möglichst gleichmäßiger Größe verwenden. Aufstellen der Gefäße der Prüf- und Testversuche im hellen Gewächshaus bei gleichen Lichtverhältnissen, am besten auf einer während der Belichtungszeiten langsam rotierenden (eine Umdrehung in 2—3 min) horizontalen Scheibe. Wassergehalt während der Anzucht konstant halten.

Aufzuchttemperaturen im Frühjahr und Herbst etwa 15°, im Sommer etwa 15—23°; in den lichtarmen Wintermonaten künstliche Zusatzbeleuchtung während eines Teiles der Nachtstunden; während der dunklen Nachtstunden Temperatur tief halten. Versuchsdauer

Frühjahr und Herbst ...... etwa 30 Tage
Sommer .... etwa 25 Tage
Winter ....etwas mehr als 30 Tage

III. Die Verarbeitung der Prüf- und Testpflanzen.

Gleichzeitiges Abschneiden der gesamten oberirdischen Pflanzenteile von je 10 Versuchspflanzen, Frischgewichtsbestimmung, Zerkleinern durch Zerschneiden, sofortige Trocknung im dunklen Vakuumexsiccator über Chlorcalcium. Nach Trocknen Gewichtsbestimmung, Verreiben bzw. Mahlen der Trockenmasse.

Abwägen von 0,25 g der gut gemischten Trockenmasse, Befeuchten mit 1—2 cm³ Wasser, Extraktion mit Aceton, Auffüllen auf 50 cm³.

Bestimmung der prozentualen Durchlässigkeit der Chlorophyllösung mit dem Stufenphotometer von *Zeiss* unter Zwischenschaltung des Filters S 66,6/3,5.

Einzelheiten der Chlorophyllbestimmung sind unseren früheren Arbeiten zu entnehmen.

IV. Berechnung und Auswertung der Versuchsergebnisse.

a) Berechnung des Extinktionskoeffizienten der Chlorophylllösung (III).

b) Berechnung des Extinktionskoeffizienten für die gesamte oberirdische Substanz von 10 Pflanzen (= Gesamtchlorophyllgehalt der Pflanzenmasse).

c) Eintragen der Werte der Testversuche in ein Koordinatensystem. (Gegebene N-Mengen als Abscisse, Gesamtchlorophyllgehalt der oberirdischen Teile von 10 Pflanzen als Ordinate.)

d) Ablesen der für jeden gleichzeitig durchgeführten Prüfversuch vorliegenden Werte an aufnehmbarem Bodenstickstoff. Die Höhe des jeweilig festgestellten Gesamtchlorophyllgehalts entspricht in der unter c gewonnenen Kurve einem bestimmten Stickstoffgehalt des Bodens.

Wenn wir den vorstehenden Vorschlag einer biologischen Bestimmungsmethode des aufnehmbaren Bodenstickstoffs hiermit der Öffentlichkeit übergeben, so sind wir uns in jeder Weise bewußt, daß dieser Vorschlag kein endgültiger ist, und daß noch zahlreiche Punkte einer genauen Durcharbeitung und Erklärung bedürfen. Wir brauchen hier nur auf die Frage nach den optimalen Bodenmengen je Versuchspflanze, auf die Wahl der besten Versuchspflanzen, auf die Bedeutung der Versuchsdauer, auf die richtige Konzentration der zuzugebenden N-freien Salze, auf die Frage, in welcher Form der in den Testversuchen zu gebende Stickstoff am besten verabreicht wird, auf die noch fehlende Feststellung der Fehlergrenzen und auf anderes hinzuweisen, um zu zeigen, daß wir den gegenwärtigen Vorschlag selbst noch nicht als endgültig ansprechen. Zu den Schwierigkeiten gehört auch, wie stets in solchen Untersuchungen, die Gewinnung einer einwandfreien Bodenprobe. Unsicher ist weiter, ob der Vergleich der Sandreihe mit Boden verschiedener physikalischer Struktur immer möglich sein wird. Ferner muß die Frage der Bodenreaktion geprüft werden; alkalische Reaktion des Bodens, die evtl. Eisenausfällung und damit Chlorose zur Folge haben würde, erscheint besonders bedenklich. Auch der verschieden schnell verlaufende Aufschluß des organischen Stickstoffs könnte die Ergebnisse ungünstig beeinflussen.

Andererseits aber sehen wir in allen diesen ungeklärten Fragen und Schwierigkeiten keine grundsätzlichen Bedenken gegen die Durchführbarkeit und praktische Brauchbarkeit der im vorstehenden vorgeschlagenen Methode, auch wenn sie im einzelnen noch gewisser Modifikationen und Verbesserungen bedarf.

Altes und Neues zur Magnesiadüngungsfrage.

Von Privatdozent Dr. L. SCHMITT.

Nachdem *Berzelius* vor mehr als 100 Jahren das Magnesium als regelmäßigen Bestandteil der Pflanzenasche erkannt hatte und sodann einige Jahrzehnte später mit Hilfe des von *Sachs* und *Knop* entwickelten Wasserkulturversuchs der einwandfreie Nachweis für die Unentbehrlichkeit dieses Elementes für das Pflanzenwachstum erbracht war, stellte man in der Folgezeit zahlreiche Magnesiumdüngungsversuche an. Versucht man, sich auf Grund der Ergebnisse, insbesondere der älteren Versuche, ein Bild zu machen, ob und wie weitgehend die Magnesiumdüngungsfrage größere Bedeutung für die landwirtschaftliche Praxis besitzt, dann findet man mindestens ebensoviel Autoren, welche die Notwendigkeit der Beachtung dieser Frage verneinen, wie solche, die die Magnesiumdüngung für notwendig halten.

Wenn man berücksichtigt, wie stark hierbei die Versuchsmethodik wechselte und die verschiedensten Böden und Pflanzen benutzt wurden, dann ist es erklärlich, daß sich kein einheitliches Bild über diese Frage ergab. Das Bild wurde besonders noch dadurch verschleiert, daß die verschiedensten Magnesiumformen zur Anwendung kamen, so z. B. natürlicher und künstlicher Magnesit, gebrannte Magnesia und gebrannter, dolomitischer Kalk, Magnesiumzitrat und natürlicher Dolomit, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, sowie schwefelsaure Kalimagnesia. Allzu leicht konnte hierdurch Magnesium gleich Magnesium gesetzt werden, obwohl sich im großen Durchschnitt dieser Versuche die Anwendung des Magnesiums in Form von MgO, $MgCO_3$ und $MgCl_2$ als weniger nützlich, mitunter sogar als schädlich erwies, wogegen $MgSO_4$ und schwefelsaure Kalimagnesia besonders bei Hafer, Roggen, Weizen, Rotklee, Luzerne, Rüben und Kartoffeln meistens günstige Wirkungen auslösten.

Es fehlt auch nicht an Magnesium-Düngungsversuchen, aus deren Ergebnissen seinerzeit Schlüsse gezogen wurden, die nach unserer heutigen Kenntnis der Dinge nicht mehr als voll beweiskräftig angesehen werden können. Bekanntlich gehören um so geringere Mengen der betreffenden Nährstoffe dazu, um den mit ihnen erreichbaren Höchstertrag zu erzielen, je größer die Wirkungswerte nach *Mitscherlich* sind. Der Wirkungswert des Magnesiums ist nach dem genannten Forscher mit 2,0 besonders groß, so daß geringe Mengen magnesiumhaltiger Düngesalze genügen,

um höchste Wirkungen zu erzielen. Wie steht es aber mit der Beweiskraft von Düngungsversuchen, bei denen in einem Fall auf 10 kg Boden mit 30 g Mergel in der Grunddüngung 0,1 g MgO zur Anwendung kamen? In einem anderen Fall kamen auf 1 kg Boden mit der Grunddüngung von 100 g Mergel 0,3 g MgO, und in anderen Versuchsreihen wurden bei einem Gewicht von 1500 g Moorboden sogar 0,6 g MgO verwendet! Mit Hilfe des *Mitscherlich*schen Wirkungswertes läßt sich sonach heute erklären, warum bei diesen Versuchen 1,2 und 3 g MgO in Form von $MgSO_4$, $MgCl_2$ und $MgCO_3$ keine Ertragssteigerungen mehr zur Folge haben konnten. Damals wurde jedoch auf Grund der erhaltenen Versuchsergebnisse folgender Schluß gezogen: „Die in den meisten Böden vorhandene Menge Magnesia reicht für den Bedarf der geprüften Kulturpflanzen sicher aus. Eine Düngung mit Magnesia in irgendeiner Form erscheint überflüssig."

Wenn es wohl auch richtig ist, daß der größte Teil unserer Böden keiner besonderen Magnesiumdüngung bedarf, so sind doch in neuerer Zeit Fälle aus Praxis und Wissenschaft bekannt geworden, nach denen dieser Frage auf gewissen Böden doch eine größere Bedeutung zukommt. So wurde in North Dakota in Amerika in den letzten Jahren beobachtet, daß die Phosphorsäuredüngung auf verschiedenen Böden versagte, obwohl der Gehalt an aufnehmbarer Phosphorsäure gering war. *E. Kellog* (1) stellte durch Gefäßversuche mit Gerste fest, daß hier ein großer Mg-Mangel vorlag. Es ist besonders interessant, aus diesen Versuchen zu entnehmen, daß bei den Pflanzen, die Magnesium erhalten hatten, das Ährenschieben 2 Wochen früher eintrat, die Bestockung besser war, das Stroh sich besser entwickelte und die Ähren größer waren. *Kellog* kam daher zu der Auffassung, daß das beobachtete Versagen der Phosphorsäuredüngung auf einen Mangel an Magnesium zurückzuführen war. *I. P. Jones* (2) berichtete von chlorotischen Verfärbungen an den Blättern von Mais, die seit dem Jahre 1920 in Amherst beobachtet wurden. Da der Boden sauer reagierte, führte man diese Erscheinung auf die Aufnahme giftig wirkender Mengen von Aluminium zurück. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Erkrankungen durch Zufuhr von Mg-Salzen behoben werden konnten. Untersuchungen der Maisblätter ergaben, daß in den gesunden Blättern ebensoviel Aluminium, aber etwa 300% mehr Magnesium enthalten waren als in den kranken Blättern. Der später angebaute Tabak zeigte ebenfalls Magnesiummangelerscheinungen, weshalb *Jones* zur Bekämpfung dieser Magnesiummangelkrankheit eine Düngung

von 20—45 kg Magnesium in Form von schwefelsaurer Kaliummagnesia empfiehlt.

Aus den Mitteilungen von *H. C. Knoblauch* und *T. E. Odland*, von *J. A. Chucka*, sowie von *W. W. Carner* und Mitarbeitern geht zweifellos hervor, daß Magnesiamangelerscheinungen in Amerika keine Seltenheit sind. Die Erstgenannten berichteten (3) von chlorotischen Erkrankungen an Kartoffeln, die durch eine geringe Beidüngung von Magnesiumsulfat behoben werden konnten. In weiteren Versuchen prüften sie sodann auf anderen Feldern die Wirkung von Magnesiumhydrat, Dolomit, Magnesiumsulfat und schwefelsaurer Kalimagnesia. Es war auch hier ein günstiger Einfluß der Mg-Düngung zu verzeichnen, der sich besonders auf den Teilstücken mit schwefelsaurer Kalimagnesia äußerte.

I. A. Chucka (4) stellte nach 4jährigen sorgfältigen Untersuchungen in vielen Kartoffelwirtschaften des Bezirks Aroostook fest, daß die Ausdehnung des Mg-Mangels — zwischen den einzelnen Farmen und zwischen den Feldern ein und derselben Farm stark schwankend — seit dem Jahre 1933 noch stark zugenommen hat und daß in schweren Fällen die Kartoffelerträge um etwa 50% erniedrigt wurden. Zur Vermeidung des Magnesiummangels fordert *Chucka*, daß der in den meisten Kartoffelwirtschaften zu Kartoffeln angewendete Dünger je acre 20 lbs. Magnesium enthalten sollte, wobei jedoch zu beachten sei, daß die löslichen Magnesiumträger, wie Magnesiumsulfat und schwefelsaure Kalimagnesia, wirksamer sind als das Magnesium im dolomitischen Kalkgestein. Nach *W. W. Carner* (5) genügt auf verschiedenen der wichtigsten Tabakböden Amerikas die Anwendung von Stickstoff, Phosphorsäure und Kali allein nicht, um Höchsternten zu erhalten, sondern es mangelt hier außer an Kalk auch an Magnesium. Bei Magnesiummangel zeigen die Tabakblätter eine eigentümliche Chlorose, die man als „sand drown“ bezeichnet. Geringe Mengen von Magnesium in aufnehmbarer Form genügen auch hier, um diese Krankheit zu beheben.

C. Blattny (6) beobachtete auf natürlichem Sandboden der Tschechoslowakei ebenfalls Magnesiummangelerscheinungen zu Hafer, die er als Diskoloration oder als Dekoloration bezeichnet. Pflanzte er die kranken Pflanzen in einen Boden mit hohem Magnesiumgehalt oder erhielten diese eine Kopfdüngung mit Magnesiumsulfat, so ergrünten sie nach kurzer Zeit wieder. Nach seinen Angaben kommen ähnliche Erscheinungen häufig auch bei Gerste und einzelnen Weizensorten vor, die sich bei ersterer als Vergilbung und bei Weizen in einer völligen Weißverfärbung äußern.

K. Gedroiz (7) führte in Rußland eine Reihe von Versuchen durch, um über die Beziehungen zwischen den einzelnen Pflanzen und den austauschbaren Ionen im Boden Klarheit zu gewinnen. Hier kam er auf einen bedeutsamen Einfluß des Magnesiums auf das Pflanzenwachstum, bedeutsam vor allem für eine etwaige Bodenkalkung. Es ergab sich nämlich, daß eine Kalkung saurer Böden dann schädlich war, wenn das Gleichgewicht im Gehalt des Bodens an austauschbarem Ca und Mg gestört war. Wenn z. B. im Boden Magnesium fehlte, gingen die Pflanzen bei einer stärkeren Gabe von kohlensaurem Kalk ein. Diese Feststellungen verdienen bei der Behandlung des Magnesium- und Säureproblems besondere Beachtung.

Auch in Frankreich finden sich nach den Untersuchungen von *Ch. Brioux* (8) besonders unter den alluvialen Sanden Böden mit geringen Mengen an aufnehmbarem Magnesium. In Gefäßversuchen mit Senf, Mais und Lein erhielt er deutliche Magnesiumwirkungen, die sich auch in einem höheren Mg-Gehalt der Pflanzenmasse äußerten. Anschließend durchgeführte Feldversuche mit Zuckerrüben bestätigten diese Befunde.

Aber nicht nur in Amerika, Frankreich, Tschechoslowakei und anderen Ländern wurden in neuerer Zeit derartige Magnesiumwirkungen beobachtet, sondern auch in unserem Vaterland. Besonders auffallend waren diese in den letzten 10 Jahren auf unseren kalkarmen, sauren Sandböden der Mainebene, insofern, als bekanntlich *Stutzer* (9) und *D. Meyer* (10) — veranlaßt durch die Ansicht von der physiologisch sauren Reaktion des schwefelsauren und salzsauren Magnesiums — die Meinung vertraten, daß diese Salze und auch die schwefelsaure Kalimagnesia in einem kalkarmen, sauren Boden durch Abspaltung von Säure Wachstumsstörungen hervorrufen. Als wir im Jahre 1925 in der Gemarkung Arheilgen in nächster Nähe Darmstadts unsere verschiedenen Feldversuche zur Prüfung des Einflusses der bekanntesten Handelsdünger auf den Ertrag und die Reaktionsverhältnisse kalkarmer Mineralböden einleiteten, kam auf zwei Böden neben Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium auch ein Kainit alter Herstellung mit 30% $MgSO_4$ zur Anwendung. Von dem zuletzt genannten Kalisalz wurde — bei der aus schwefelsaurem Ammoniak und Superphosphat bestehenden Grunddüngung und der stark sauren Ausgangsreaktion des Versuchsbodens — eine ganz andere Wirkung erwartet wie von den reinen konzentrierten Kalisalzen. Nach der Theorie von der Aktivierung der Austauschacidität durch die Neutralsalze glaubten wir nämlich, daß diese

Säureform von dem Kainit infolge seines hohen Gehaltes an Nebensalzen in dem Versuchsboden viel stärker aktiviert würde als von den beiden anderen Kalisalzen. Im ersten Jahr der Versuchsanstellung mußten wir jedoch die Erfahrung machen, daß unsere Versuche diese Theorie nicht bestätigten.

Gegen Ende Mai des Jahres 1925, also im ersten Versuchsjahr, konnten wir feststellen, daß bei dem einen Feldversuch der Hafer auf den Teilstücken mit Kainit überraschenderweise eine frische dunkelgrüne Färbung besaß, die auf eine außerordentlich gesunde Vegetation schließen ließ. Im Gegensatz hierzu waren die Pflanzen auf den kalifreien Teilstücken, die also nur Superphosphat und schwefelsaures Ammoniak erhalten hatten, und diejenigen auf den Parzellen mit Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium stark geschädigt. Diese auffallende, für uns damals unerklärliche Erscheinung zeigte auch der Roggen im folgenden Jahr.

Da auf der 92. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte im Jahre 1932 und in verschiedenen Arbeiten über die Ernteergebnisse der Jahre 1925—1930 schon eingehend berichtet wurde, sollen hier nur die Gesamtergebnisse dieser Jahre angegeben werden. Setzt man die zur kalifreien Düngung erhaltenen Erträge der Jahre 1925—1930 = 100, so gestaltet sich die Gesamtwirkung der drei geprüften Kalisalze auf den beiden kalkarmen Mineralböden wie folgt:

Relativzahlen über die Gesamtwirkung der Kalisalze auf den Ertrag an Roggen und Kartoffeln bei den Versuchen Nr. 30 und 35.

Düngung		Versuch Nr. 30 Roggen (Stroh + Körner)	Versuch Nr. 30 Kartoffeln (Knollen)	Versuch Nr. 35 Roggen (Stroh + Körner)	Versuch Nr. 35 Kartoffeln (Knollen)
Ohne Kali	ohne Kalk	100	100	100	100
Chlorkalium	ohne Kalk	65	94	82	103
Kainit	ohne Kalk	176	98	222	94
Schwefelsaures Kali	ohne Kalk	73	101	72	104
Ohne Kali	mit Kalk	100	100	100	100
Chlorkalium	mit Kalk	100	115	96	113
Kainit	mit Kalk	114	106	145	98
Schwefelsaures Kali	mit Kalk	104	109	88	110

Während also nach der vorstehenden Übersicht die hochprozentigen Kalisalze in der kalkfreien Reihe nicht nur keine Steigerung der Roggenernte, sondern sogar eine Erntedepression

verursachten, führte der besagte Kainit zu einer wohl selten festgestellten Ertragssteigerung, die bei Feldversuch Nr. 35 weit über 100% betrug. Auch in der Reihe mit Kalk hielt die Überlegenheit des Kainits zu Roggen an.

Dieses Salz löste bei den Kartoffeln jedoch eine entgegengesetzte Wirkung aus. Diese läßt sich nur durch das verspätete Ausbringen der Kalidüngung und das hierdurch bedingte Vorhandensein der chlorhaltigen Nebensalze des Kainits erklären. Bezüglich dieser Frage stellten wir in den letzten Jahren fest, daß der Kainit auch zu dieser Versuchspflanze vollkommen normale Wirkungen und bessere Wirkungen als KCl und K_2SO_4 auf diesen Böden zu erzielen vermag, wenn man ihn im Winter oder zeitigen Frühjahr verabreicht. Aus Gründen, die mit unseren Versuchsanstellern zusammenhingen, war dies bei unseren Versuchen in den früheren Jahren leider nur sehr schwer zu ermöglichen.

Durch eine große Anzahl von Gefäßversuchen wurde von uns nach dem ersten Auftreten der anfangs unerklärlichen Kainit-

Reaktionsverhältnisse und Pufferungsvermögen der Böden der Feldversuche Nr. 30 und 35 am Ende des 5. Versuchsjahres.

Düngung		Feldversuch Nr. 30				Feldversuch Nr. 35			
		A.A. $y_1 \cdot 3{,}5$	H.A. $y_1 \cdot 2$	pH (KCl)	Pufferfläche nach *Jensen* (cm_2)	A.A. $y_1 \cdot 3{,}5$	H.A. $y_1 \cdot 2$	pH (KCl)	Pufferfläche nach *Jensen* (cm_2)
Ungedüngt	ohne Kalk	11,90	23,8	3,98	3,8	15,75	26,2	3,80	4,2
Ohne Kali . . .	ohne Kalk	14,70	25,6	3,66	2,6	19,25	29,2	3,55	2,1
Chlorkalium .	ohne Kalk	14,00	27,8	3,68	3,1	17,85	28,6	3,57	2,5
Kainit .	ohne Kalk	12,95	25,4	3,67	3,2	17,85	28,2	3,53	2,4
Schwefels. Kali	ohne Kalk	11,55	26,2	3,68	3,0	18,20	30,2	3,52	2,4
Ungedüngt	mit Kalk	2,10	15,0	4,54	7,7	3,15	15,8	4,85	5,9
Ohne Kali . . .	mit Kalk	4,20	20,0	4,36	5,0	7,00	23,2	4,30	4,4
Chlorkalium .	mit Kalk	3,15	18,6	4,40	5,6	5;95	22,8	4,28	4,4
Kainit .	mit Kalk	3,15	17,6	4,49	6,4	5,25	23,6	4,27	4,5
Schwefels. Kali	mit Kalk	3,50	19,6	4,41	6,2	5,60	22,0	4,31	5,3

wirkung eindeutig festgestellt, daß das Magnesiumsulfat, das — wie schon erwähnt — in dem Kainit alter Herstellung enthalten war, die Ursache dieser Erscheinungen bildete. In weiteren Feldversuchen verglichen wir auf kalkarmen Sandböden in der Nähe von Frankfurt die Wirkung dieses magnesiumreichen Kainits mit der eines -armen Kainits neuerer Herstellung. Außer den beiden Kainitsorten wurden hier noch das 40er Kalidüngesalz und die schwefelsaure Kalimagnesia geprüft. Bei diesen Versuchen schnitt die magnesiumhaltige Düngungskombination ebenfalls besser als die magnesiumfreie Düngung ab.

Nach unseren alljährlich vorgenommenen Reaktionsmessungen und nach besonders eingehenden Untersuchungen, die an Bodenproben nach Ablauf der ersten 5 Jahre vorgenommen wurden, hat das Verhalten des magnesiumhaltigen Kainits nichts mit der Bodenreaktion zu tun. Dies wird durch vorstehende Tabelle auf das deutlichste bewiesen:

Nach diesen Ergebnissen war es für uns naturgemäß sehr wichtig, festzustellen, ob das Magnesiumsulfat des Kainits bei der



Abbildung 1. Kalkfreie Kainit- und K_2SO_4-Parzellen der Versuchsreihe 35 aus dem Jahre 1932.

vorliegenden außerordentlich stark sauren Reaktion des Bodens ohne weitere Nichtbeachtung der Kalkdüngung diese guten Wirkungen auch noch in den folgenden Jahren auszulösen vermochte.

Wie die vorstehende Abbildung zeigt, ermöglichte der Kainit auch im 8. Jahr der Versuchsdurchführung, also im Jahre 1932, auf dem stark austauschsauren Sandboden der Versuchsreihe 35 ohne eine Spur von Kalk und trotz der physiologisch sauren Grunddüngung ein normales Roggenwachstum, während das schwefelsaure Kali ebenso wie das Chlorkalium dies nicht vermochten.

Die gute Wirkung des Mg-reichen Kainits äußerte sich ohne Kalkdüngung auf unseren sauren Sandböden auch wieder in diesem — also im 11. — Jahr der Versuchsdurchführung. Die vor einigen Tagen angefertigten Photos vermögen dies wohl am besten zu zeigen.

Auf den Teilstücken mit KCl traten — wie die vordere Bildhälfte erkennen läßt — abermals starke Wachstumsstörungen ein,



Abbildung 2. Teilstück mit KCl und Kainit ohne Kalk.

wogegen der mit Kainit versorgte Roggen — auf der hinteren Hälfte der Abbildung ersichtlich — sich vollkommen normal entwickeln konnte.

Die Schäden auf den Teilstücken mit K_2SO_4 waren in diesem Jahr nach dem vorstehenden Bild fast noch größer als auf denen mit KCl. Der hintere Teil des Bildes legt Zeugnis ab von der glänzenden Entwicklung des Roggens nach der dauernden Düngung mit Magnesium.

Das ungünstige, nasse und kalte Frühjahr hat in diesem Jahr die Mg-Mangelerscheinungen besonders deutlich werden lassen. Wir machten deshalb den Versuch, diese Erscheinungen durch Farbenaufnahmen im Bild festzuhalten.

Diese ließen besonders gut erkennen, daß die Pflanzen ohne Mg im Vergleich zu denen mit Mg in der ganzen Entwicklung stark zurückgeblieben waren. Die Ähren steckten bei KCl- und K_2SO_4-Düngung am Tage der Aufnahme (15. Juni 1935) noch halb in den Blattscheiden, wogegen sie bei den Mg-Pflanzen bereits geschlüpft waren. An den Halmen und Blättern traten im Gegen-



Abbildung 3. Teilstück mit schwefels. Kali und Kainit ohne Kalk.

satz zu der tiefgrünen Farbe der Mg-Pflanzen auffallende Verfärbungen auf, und zwar am stärksten an den unteren Blättern. Zwischen den Gefäßbündeln der Blattspreiten zeigten sich auch dieses Jahr wieder hellgelbe Flecken und Streifen, die im fortgeschrittenen Stadium zusammenzufließen pflegen und an den Blatträndern und Blattspitzen in Rotfärbung übergehen.

Nach einer mikroskopischen Untersuchung von Quer- und Längsschnitten der Blätter sind die Zellen der gelbweiß verfärbten, marmorierten Blatteile farblos und chlorophyllfrei. Nur stellenweise sind in den Zellschichten, die den Leitbündeln anliegen, noch Chlorophyllkörner enthalten. Die Zellen der rotgefärbten Partien sind mit rotem Zellsaft angefüllt. Es dürfte sich also bei den geschädigten, von Mg-freien Teilstücken stammenden Pflanzen um ein Auftreten von Chlorose, andernteils um Anthozyanbildung gehandelt haben, um Erscheinungen, die häufig bei Nährstoffmangel der verschiedensten Art an den Pflanzen zu beobachten sind.

Um etwaige Ernährungsstörungen näher verfolgen zu können, nahmen wir chemische Untersuchungen von Roggenähren und -blättern vor, die Anfang Juni dieses Jahres, also lange vor Abschluß der Vegetation, von den einzelnen Teilstücken entnommen wurden. Hierbei erhielten wir folgende Ergebnisse:

Düngung und Pflanzenteil		Trockensubstanz %	Asche %	In 100 Teilen Trockensubstanz fanden sich N	K_2O	CaO	P_2O_5	MgO
K_2SO_4 ..	Ähren	22,45	4,86	2,40	2,10	0,09	1,05	0,15
KCl.....	Ähren	20,43	5,48	2,63	2,09	0,09	1,18	0,07
Kainit ..	Ähren	31,70	4,65	2,65	2,04	0,19	0,91	0,18
K_2SO_4 ..	Blätter	30,97	5,67	2,18	2,20	0,27	0,46	0,05
KCl.....	Blätter	31,15	6,11	2,43	2,33	0,31	0,58	0,02
Kainit ..	Blätter	23,80	10,03	3,22	3,92	0,60	0,49	0,10

Die Ähren der Kainitpflanzen waren am Tag der Probenahme schon längst aus den Blattscheiden geschlüpft, so daß sie einen geringeren Wassergehalt aufwiesen als die der KCl- und K_2SO_4-Pflanzen, bei denen das Ährenschieben noch nicht stattgefunden hatte. Die Blätter der zuletzt genannten Pflanzen waren infolge des Mg-Mangels schon teilweise abgestorben und eingetrocknet,

so daß diese einen höheren Gehalt an Trockensubstanz besaßen. Die Ähren der verschiedenen Pflanzen zeigten im Gehalt an Asche praktisch keinen Unterschied. Um so größer war dieser aber bei den Blättern. Die gesunden Kainitpflanzen vermochten fast die doppelte Menge an Aschebestandteilen in ihren Blättern abzulagern, woraus auf Ernährungsstörungen bei den KCl- und K_2SO_4-Pflanzen geschlossen werden darf. Dies folgt auch aus dem deutlich geringeren Gehalt ihrer Blätter an N, K_2O und CaO. Auffallenderweise stellten sich bezüglich des Phosphorsäuregehaltes keine derartigen Unterschiede heraus. Besonders bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, daß in den mit $MgSO_4$ gedüngten Blättern mehr Magnesium gefunden wurde. Bei früheren Untersuchungen fanden wir ebenso wie *K. Sammet* (11) keine Mehraufnahme an Mg nach erfolgter Mg-Düngung. Der Grund darf wohl darin gesucht werden, daß wir früher das reife Stroh und Korn untersuchten. Nach den eingehenden Untersuchungen von *H. Wagner* (12) findet jedoch bei der Reife ein Verlust an organischer Masse durch Wind, Wetter und Bakterien und dadurch ein entsprechender Nährstoffverlust statt.

Unsere Untersuchungen lassen daher den Schluß zu, daß die seit Jahren von uns beobachteten Erkrankungen von Roggen und Hafer auf stark sauren Böden zum großen Teil durch Magnesiamangel verursacht werden, der zur Folge hat, daß die Pflanzen trotz reichlicher Düngung mit N, K_2O und P_2O_5 sich nicht genügend Nährstoffe aneignen können. Die Tatsache, daß wir in den Blättern der Kainitpflanzen mehr Mg ermittelten, berechtigt zu der Annahme, daß hier das Magnesium für die ungestörte Ausbildung von Chlorophyll ausschlaggebend war, so daß keine Störung in der Assimilation eintreten konnte und somit auch eine stete Bildung von Kohlehydraten gewährleistet war.

Wir haben wohl früher festgestellt, daß unsere Böden einen recht hohen Gehalt an salzsäurelöslichem Mg aufweisen. Bei der herrschenden stark sauren Reaktion des Bodens scheint das Mg jedoch so stark adsorptiv gebunden zu sein, daß es für die Pflanze unzugänglich ist. Wenn wir gefunden haben, daß der Mg-reiche Kainit auch auf unseren stark mit kohlensaurem Kalk gedüngten Böden 3—4 dz Körner mehr ergab als die mit ihm verglichenen Kalisalze, so darf dies als ein Beweis dafür angesehen werden, daß der kohlensaure Kalk dieses Bodenmagnesium nicht oder nur ungenügend mobilisiert, so daß auf diesen Böden außer Kalk auch noch Mg in leicht löslicher Form angebracht ist. In den Jahren 1931—1934 erhielten wir zu Roggen folgende Ernten:

Roggenernten der Versuche Nr. 30 und 35 in den Jahren 1931—1

Düngung		Feldversuch Nr. 30			Feldversuch Nr. 35			
		1932	1933	Mittel	1931	1932	1934	Mi
KCl	ohne Kalk	19,4	10,7	15,1	9,1	6,2	8,9	[illegible]
Kainit	ohne Kalk	33,4	33,4	33,4	19,2	25,7	18,8	[illegible]
K_2SO_4	ohne Kalk	21,6	12,5	17,1	8,5	7,3	7,9	[illegible]
KCl	mit Kalk	32,1	32,3	32,2	22,7	26,5	22,9	[illegible]
Kainit	mit Kalk	34,7	36,0	35,4	25,1	31,8	23,4	[illegible]
K_2SO_4	mit Kalk	35,7	28,8	32,3	22,7	25,8	21,2	[illegible]

Es ist erklärlich, daß nach dem Vorliegen derartiger Erg nisse der Gedanke auftauchte, auch andere Mg-Formen unter (gleichen Verhältnissen zu prüfen. So prüfen wir seit dem Ja 1930 das Verhalten des Mg-Phosphats auf sauren Böden. Aı diese Mg-Form hat sich in unseren Versuchen bei Roggen, Ha und Rotklee sehr gut bewährt und auf diesen Böden bes Erfolge erzielt als Thomasmehl, Rhenaniaphosphat und Suj phosphat. Auch haben wir versucht, uns zur Kenntnis gekomm „Säureschäden" durch eine Kopfdüngung mit $MgSO_4$ zu heil Durch Verabreichung von 40 kg MgO als $MgSO_4$ vermochten den Schaden noch so weitgehend zu beheben, daß auf den ı $MgSO_4$-behandelten Flächen 43,1 dz Stroh und 25,3 dz Haferkörı erhalten wurden, während die unbehandelten Flächen nur 30,5 Stroh und 19,6 dz Körner brachten.

In diesem Jahr sind wir dazu übergegangen, Versuche e zuleiten, durch die geprüft werden soll, wie das im Dolomit u im gebrannten dolomitischen Kalk enthaltene Magnesium Vergleich zu dem der $MgSO_4$-haltigen Kalisalze zu bewerten i Da in unserem Dienstbereich und im übrigen Deutschland nächster Zeit ziemlich viel ehemaliges Waldgelände der Siedlu zugewiesen werden soll und die Waldböden bekanntlich meist einen so hohen Säuregrad aufweisen, daß nur durch häufig Kalkgaben dieser Zustand zu beheben ist, bekommt die Mg-Fra auch für diese Böden eine größere Bedeutung. Anfang Juni v genommene Besichtigungen von Haferversuchen auf Lehmböd des Odenwaldes haben dem bloßen Augenschein nach ergeben, d das dolomitische Magnesium anscheinend nicht zu den Wirkung befähigt ist wie das im $MgSO_4$.

Die Wiese verhält sich der Mg-Düngung gegenüber ansch nend passiv. Auf humosem Sandboden in Hüttenfeld bei Wor prüfen wir seit 16 Jahren die Wirkung verschiedener Kalisalz

darunter auch die der schwefelsauren Kalimagnesia und die einer Mischung von Chlorkalium-Kieserit. Im Durchschnitt der 16 Jahre erhielten wir bei:

Ohne Kali	Kainit	40er Kalisalz	KCl	K_2SO_4	schwefelsaure Kalimagnesia	KCl + Kieserit
	120 kg K_2O					
44,1	71,2	74,7	**77,5**	**75,2**	**76,1**	**75,5** dz Heu und Grummet
	160 kg K_2O					
	69,1	77,9	78,6	79,3	78,4	75,8 dz Heu und Grummet

Unser Wiesenversuch Nr. 1213 bei Darmstadt auf humosem Lehmboden brachte in 11 Jahren bis heute folgende Ernten:

Ohne Kali	KCl	KCl + Kieserit	K_2SO_4	schwefelsaure Kalimagnesia
47,9	74,2	73,7	73,5	74,0 dz Heu und Grummet

KCl + Kalk	KCl + Kieserit + Kalk
72,5	75,4

Eine Magnesiumwirkung war bei beiden langjährigen Wiesenversuchen also nicht zu beobachten.

Unsere Beobachtungen über Magnesiumwirkungen auf kalkarmen Böden stehen nicht vereinzelt da, sondern wurden auch von anderer Seite an verschiedenen Stellen unseres Vaterlandes festgestellt. Besonders *Gehring* (13) war es, der sich noch eingehend mit der Mg-Frage befaßte und zahlreiche Feld- und Gefäßversuche zu ihrer Lösung anstellte. Er kam hierbei zu der Auffassung, daß die bisher als Säureschäden bezeichneten Verfärbungen bei Pflanzen mit geringen Reaktionsansprüchen wie Roggen und Hafer vielfach als Mg-Mangelerscheinungen aufzufassen und von ganz erheblich praktischer Bedeutung sind.

W. Dix und *Bischof* (14) prüften die Magnesiumdüngungsfrage in Schleswig-Holstein und fanden, daß das Mg ein beschleunigtes Reifen der Gerste, eine erhöhte P-Aufnahme und

durchweg eine Begünstigung der Körnerausbildung und somit eine Ertragssteigerung zur Folge hatte. Eine Beschleunigung des Reifeprozesses bei Gerste beobachteten auch wir im Jahre 1928 auf einem kalkreichen Anschwemmungsboden der Rheinebene, auf dem verschiedene Kaliformen miteinander verglichen wurden. Ein $MgSO_4$-reicher Kainit ließ hierbei die Gerste nicht nur viel früher gelb und reif werden, sondern das mit ihm verabreichte Kali konnte von den Pflanzen bis zu 30% verwertet werden, wogegen das der anderen Kalisalze nur bis zu 11% ausgenutzt wurde. Auf stark sauren Böden gelang uns eine Heilung der Gerste mit $MgSO_4$ dagegen fast nie. Diese sehr empfindliche Kulturpflanze leidet auf diesen Böden offenbar derart stark unter Versauerung, daß ohne gleichzeitige Kalkdüngung keine Erfolge zu erzielen sind.

Dix und *Bischof* prüften außer $MgSO_4$ auch Ätzmagnesia und kohlensaures Magnesium, wobei auch sie fanden, daß das $MgSO_4$ die besten Wirkungen auslöst. Auf Grund der Ergebnisse ihrer Versuche vertreten die Genannten die Auffassung, daß die Mg-Düngung nicht außer acht gelassen werden darf. Auch nach *Kappen* (15), der ebenfalls Magnesiumdüngungsversuche mit Erfolg durchführte, sind die Mg-Salze enthaltenden Kalisalze nach verschiedenen Richtungen hin für die Landwirtschaft von allergrößter Bedeutung. Direkt verhelfen diese Salze dem Landwirt dazu, auf sauren Böden richtig zu düngen und auch dem mit der Zeit fraglos ganz allgemein stärker werdenden Mangel an dem unentbehrlichen Nährelement Magnesium zu begegnen.

In neuerer Zeit haben außerdem noch *Lemmermann* und *Jessen* (16), sowie *O. Eckstein* (17) von Mg-Wirkungen berichtet. Von den Erstgenannten wurde insofern ein Zusammenhang zwischen Reaktionszustand der Böden und der Mg-Wirkung festgestellt, als auch bei ihnen die Böden mit höchsten Aciditätsgraden am besten auf eine Mg-Düngung reagierten.

Fragt man sich nach der Ursache des verhältnismäßig plötzlich aufgetretenen Mg-Mangels in manchen unserer Böden, so ist darauf hinzuweisen, daß in früheren Zeiten, insbesondere vor dem Krieg, die durch die Auswaschung und die Ernten verursachten Mg-Verluste durch die Düngung mit Mg-haltigen Kalisalzen ausgeglichen wurden. Wie aus dem Beispiel des zu unseren Versuchen zufällig verwendeten Kainits alter Herstellung hervorgeht, enthielten diese Kainite bis zu 30% $MgSO_4$. Nach der Mitteilung des Deutschen Kalisyndikats sind diese Kainitvorkommen seit einigen Jahren erschöpft, so daß unsere Landwirtschaft Kalisalze verwendete, die Magnesium nicht oder in nur geringen Mengen ent-

hielten. Andererseits sind — wie aus folgenden Ergebnissen unserer Lysimeterversuche zu entnehmen ist — die Auswaschungsverluste an Magnesium unter unseren klimatischen Verhältnissen recht erheblich.

Mg-Auswaschungsverluste bei den Darmstädter Lysimeterversuchen.

Bodenart	Form der Volldüngung	Verlust an MgO (kg/ha) von Juli 1928 bis Dez. 1933	Mehr bei saurer Volldüngung
Lößlehm	sauer alkalisch	378 336	42
Sandboden	sauer alkalisch	306 267	39
Lößboden	sauer alkalisch	358 255	103
Anschwemmungsboden	sauer alkalisch	429 336	93

Wie die vorstehenden Ergebnisse unserer Versuche, die wir unter Verwendung von 4 verschiedenen Bodenarten seit dem Jahre 1928 an unserer Anstalt durchführen, erkennen lassen, ist alljährlich mit erheblichen Mg-Verlusten durch Auswaschung zu rechnen. Bei dauernder Verwendung von physiologisch saurer Düngung waren diese nennenswert größer als bei physiologisch akalischer Düngung. Nun zieht sich wie ein roter Faden durch das neuere Schrifttum über die Mg-Frage die Tatsache, daß die Mg-Wirkungen auf sauren Böden bei Verwendung physiologisch saurer Düngemittel deutlicher sind als bei der Verwendung physiologisch alkalischer Düngesalze. Die Ergebnisse unserer Lysimeterversuche vermögen also auch nach dieser Richtung hin Fingerzeige zu geben.

Wie neuere Stimmen aus der landwirtschaftlichen Praxis beweisen, wird es auch dort sehr bedauert, daß der Kainit alter Herstellung heute nicht mehr zu haben ist. So macht Bauer *Dr. Thelen von Thelenhof* (18) darauf aufmerksam, daß man vor dem Krieg mit Kainit, insbesondere auf den leichteren Böden (Geest usw.) und auch im Osten Deutschlands, besonders gute Erfahrungen gemacht hat. Nach ihm hatte gerade der Magnesiumgehalt zu der besonderen Beliebtheit des alten Kainits geführt und ihm seine Vorzugsstellung auf den leichten Böden und auch auf dem Moor verschafft. In Anbetracht dieser Verhältnisse und des in den letzten Jahren auch in unserem Vaterland beobachteten

zunehmenden Magnesiummangels unserer Böden ist es sicherlich zu begrüßen, daß unserer Landwirtschaft außer schwefelsaurer Kalimagnesia nunmehr auch ein 40er Kalisalz mit 5% schwefelsaurem Magnesium zur Verfügung steht.

Schrifttum.

(1) *E. Kellog*, J. Amer. Soc. Agron. **6**, 495 [1931]. — **(2)** *J. P. Jones*, J. agric. Res. **39**, 873 [1929]. — **(3)** *H. C. Knoblauch* u. *T. E. Odland*, J. Amer. Soc. Agron. **7**, 609 [1934]. — **(4)** *J. A. Chucka*, Amer. Fertilizer **80**, 7 [1934]. — **(5)** *W. W. Carner*, Ernährg. d. Pflanze **27**, 231 [1931]. — **(6)** *C. Blattny*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **26**, 216 [1932]. — **(7)** *K. Gedroiz*, Dtsch. Landwirtsch. Rdsch. Abt. A **11**, 12 [1934]. — **(8)** *Ch. Brioux*, ebenda **11**, 526 [1934]. — **(9)** *Stutzer*, Ist Magnesia ein wichtiger Düngestoff?, Berlin 1918. — **(10)** *D. Meyer*, Arbeiten der Versuchsstation Halle, 1910. — **(11)** *K. Sammet*, Dissertation, Jena 1922. — **(12)** *H. Wagner*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **25**, 48 [1932]. — **(13)** *A. Gehring*, ebenda **29**, 335 [1933]. — **(14)** *W. Dix* u. *Bischof*, ebenda **18**, 158 [1930]. — **(15)** *H. Kappen*, Zuckerrübenbau **16**, 1 [1934]. — **(16)** *Lemmermann* u. *Jessen*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B **11**, 489 [1932]. — **(17)** *O. Eckstein*, Ergebnisse der Agrikulturchemie, Band II. — **(18)** *Thelen*, Dtsch. Landwirtsch. Presse **62**, 220 [1935].

Die Festlegung der Ammoniumverbindungen im Boden und ihre Ausnutzung durch die Pflanzen.

Von K. NEHRING.

Mitteilung aus dem Agrikultur-chemischen Institut der Albertus-Universität Königsberg i. Pr.

Wenn man einen Nährstoff in Form eines Düngesalzes dem Boden zuführt, so wissen wir, daß dieses Salz im Boden im allgemeinen schnell seine Beweglichkeit verliert, indem das Kation von den sorbierenden Bestandteilen festgelegt wird. Diese Festlegung findet als Basenaustausch statt; das bedeutet, daß ein entsprechender Teil der Kationen aus dem Boden dafür in Lösung geht. Die Arbeiten der letzten Jahre, insbesondere die von *Wiegner* und von *Vageler* und *Alten*, haben die Bedeutung der Zusammensetzung des Sorptionskomplexes auf den Verlauf dieser Vorgänge und weiterhin ihre Bedeutung für die verschiedenen Umsetzungen im Boden wie für die Nährstoff- und die Wasserversorgung der Pflanzen deutlich erkennen lassen.

In bezug auf die Nährstoffversorgung kann der Einfluß der Festlegung sich in zweierlei Richtung erstrecken. Einmal wird durch die Festlegung die Beweglichkeit der Nährstoffe vermindert und dadurch die Gefahr verringert, daß die Nährstoffe ausgewaschen werden und damit für die Versorgung der Pflanzen verlorengehen. Anderseits kann aber die Festlegung so stark werden, daß das Gleichgewicht zwischen den lösenden Kräften der Pflanzenwurzeln und den festlegenden Kräften des Bodens so sehr zugunsten der letzteren verschoben wird, daß die Nährstoffversorgung leiden kann. Inwieweit es möglich ist, daß durch die Festlegung eine Erschwernis der Aufnahme erfolgen kann, darüber gehen vielfach die Ansichten noch stark auseinander.

Aus kürzlich erschienenen Arbeiten von *Jenny* (1) wie von *Wießmann* und *Lehmann* (2) geht, abgesehen von älteren Angaben, hervor, daß die Pflanzen sehr wohl in der Lage sind, sorbierte Kationen aufzunehmen. Dem stehen andere Beobachtungen gegenüber. *v. Nostiz* (3) fand bei Versuchen, bei denen alle Nährstoffe in Form von Permutiten gegeben wurden, daß nur ein Teil von diesen aufgenommen wurde. *Vageler* (4) unterscheidet beim Kalium düngungsaktive und düngungsinaktive Böden, wobei bei den letzteren die sorbierten Nährstoffe nur allmählich zur Verfügung stehen. Im Zusammenhang hiermit steht die Anschauung, daß man auf schweren Böden, bei denen die Festlegung stärker

ist, die Grenzwerte nach *Neubauer* höher ansetzen muß als bei leichteren. Die Ansichten über diese so außerordentlich wichtige Frage widersprechen sich also stark.

In Verbindung mit unseren Arbeiten über die Ausnutzung der verschiedenen N-Formen durch die Pflanzen erschien es mir von großem Interesse, diesen Verhältnissen bei Zufuhr von Ammoniumverbindungen nachzugehen, da die Möglichkeit offensteht, daß eine starke Festlegung von NH_4-N von Einfluß sein könnte auf eine schlechtere Ausnützung von NH_4-N gegenüber NO_3-N. Es sind über diese Frage der Aufnahme von festgelegtem NH_4-N durch die Pflanzen schon früher eine ganze Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden. *Pfeiffer* (5) kam bei seinen Versuchen zu dem Ergebnis, daß von Permutiten festgelegter NH_4-N in einem Vegetationsjahr nur zum Teil zur Verfügung steht. Bei Versuchen von *Hissink* (6) fand keine Beeinträchtigung der Aufnahme statt, desgleichen bei Versuchen von *Wiegner* (7). Allerdings sind die Versuche von *Hissink* und von *Wiegner* in der Beziehung nicht ganz einwandfrei, als durch die Beidüngung ganz erhebliche Mengen anderer Kationen gegeben wurden, die natürlich mit dem Ammonium des Permutits in Austausch treten und seine Löslichkeit erhöhen konnten. Es muß weiterhin bei derartigen Versuchen mit Permutiten darauf aufmerksam gemacht werden, daß diese Ergebnisse nicht ohne weiteres auf Böden übertragen werden können, da bei Anwendung eines NH_4-Permutits dieser nahezu vollständig mit NH_4 abgesättigt und demzufolge der Lösungsdruck ziemlich groß ist. Im Boden ist hingegen bei den üblichen Gaben nur ein geringer Teil des sorbierenden Komplexes mit NH_4 abgesättigt, und demzufolge wird hier in viel geringerem Maße die Neigung bestehen, in Lösung zu gehen.

Es erschien mir deshalb notwendig, um zu Verhältnissen zu kommen, die sich auf normale Vegetationsbedingungen übertragen lassen, mit Böden zu arbeiten und in diesen die Verhältnisse zu studieren. Es erschien mir weiterhin notwendig, bevor an Versuche mit Pflanzen herangegangen werden konnte, erst eingehend an geeignetem Bodenmaterial unter Heranziehung unserer neueren Anschauungen die Frage experimentell zu prüfen, durch welche Faktoren diese Festlegung beeinflußt wird.

Es liegt zwar über diese Frage gleichfalls umfangreiches Material vor. Die Untersuchungen haben ergeben, daß einerseits eine Abhängigkeit besteht von den sorptiv im Boden gebundenen Kationen respektive von den Reaktionsverhältnissen, wie auch von der Natur des begleitenden Anions. So ergaben Versuche von

Ungerer (8) mit Kalisalzen, daß der Eintausch des Kaliums abhängig ist von dem begleitenden Anion, und zwar nahm der Eintausch gemäß der Stellung des Anions in der lyotropen Reihe zu:

$$CNS < J < ClO_3 < NO_3, Cl < SO_4 < CrO_4 < CH_3COO < Fe(CN)_6.$$

Ungerer faßt diesen Einfluß der Anoinen als einen Dehydratationseffekt auf. Bei Versuchen von *Lemmermann* (9) wurde durch Zusatz von Kalk die Adsorptionsfähigkeit des Bodens für NH_4-N deutlich erhöht.

Aber das Ergebnis dieser Versuche läßt sich doch nur bedingt für das hier in Frage stehende Problem heranziehen, da im allgemeinen mit recht hohen NH_4-Mengen gearbeitet wurde, die weit über den Mengen liegen, die bei Vegetationsversuchen angewandt werden.

Da unsere Versuche die Grundlage für die späteren physiologischen Untersuchungen geben sollten, ergab sich die Notwendigkeit, die Festlegung unter Bedingungen zu verfolgen, die denen der Vegetationsversuche etwa entsprechen; d. h., daß die Untersuchungen bei viel geringeren Konzentrationen durchgeführt werden mußten.

Aus diesen Überlegungen heraus ergab sich folgender Arbeitsplan für unsere Untersuchungen. Zunächst mußte an geeignetem Bodenmaterial die Festlegung des NH_4-N in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des sorbierenden Anteils wie von der Natur des begleitenden Anions geprüft werden. Weiterhin sollte der Einfluß der Festlegung unter der Wirkung der verschiedenen Kationen und Anionen in dem gleichen Bodenmaterial auf die Verwertung durch Mikroorganismen, durch die nitrifizierenden Bakterien und auf die Aufnahme durch höhere Pflanzen verfolgt werden.

Im folgenden sei nun ein zusammenhängender Bericht über die Ergebnisse der in den drei letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen gegeben[1]).

I. Teil. Adsorptionsversuche.

Diese wurden mit verschiedenen Permutiten und Böden durchgeführt. Auf die Permutitversuche soll hier nur kurz eingegangen werden. Es wurden hierbei 2 g des betreffenden Per-

[1]) Die Versuche sind in Gemeinschaft mit Dr. *A. Keller* und Dr. *H. Möbius* durchgeführt worden. Ein teilweiser Bericht ist schon früher veröffentlicht worden; ein weiterer Bericht mit ausführlichen Zahlenangaben befindet sich im Druck (15).

mutits mit 200 ccm³ H_2O unter Zusatz von 5, 10 und 20 mg-Äquivalenten der verschiedenen Ammoniumverbindungen geschüttelt. Im Filtrat wurde das nicht festgelegte NH_4 bestimmt. Um einen Einblick in die Unterschiede zu geben, sei hier das Ergebnis der Versuche mit Ammonitrat bei der mittleren Gabe (10 mg-Äquivalenten) wiedergegeben.

Festgelegt in %:

H-Permutit	26,7
Ca-Permutit	63,1
Mg-Permutit	66,4
K-Permutit	73,8
Na-Permutit	82,5

Es sind hier also recht beträchtliche Unterschiede in der Festlegung vorhanden.

Die Auswertung der Versuche geschah nach der *Freundlich*schen Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = k \cdot c^{1/p}$.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Werte für die Adsorptionskonstanten k wiedergegeben.

Tabelle 1. Adsorptionskonstanten k.

	Permutit				
	H-	Ca-	Mg-	K-	Na-
$(NH_4)_2SO_4$	0,77	2,04	2,58	3,23	4,21
NH_4NO_3	0,70	2,34	2,72	3,31	4,26
$(NH_4)_2HPO_4$	1,54	3,07	3,05	3,31	4,21
$(NH_4)_2C_2O_4$	1,58	—	3,98	3,35	4,36
NH_4CNS	0,73	2,48	3,36	3,31	4,21
$NH_4C_2H_3O_2$	1,02	2,42	2,54	2,44	3,48

Aus der Tabelle ergibt sich deutlich, daß die Festlegung zunimmt in der Reihe: H < Ca < Mg < K < Na.

Die Versuche ergaben weiterhin einen beträchtlichen Einfluß der Anionen, besonders beim H-Permutit. Hier lassen sich die Anionen in der Reihe anordnen:

$$NO_3,\ CNS < SO_4 < C_2H_3O_2 < PO_4 < C_2O_4.$$

Dies entspricht im Prinzip der lyotropen Reihe, wie sie auch *Ungerer* bei seinen Versuchen gefunden hat. Beim K- und noch mehr beim stark hydratisierten Na-Permutit verschwinden diese Unterschiede praktisch; nur beim Acetat ist die Festlegung schwächer.

Der Hauptwert der Untersuchungen wurde, wie eingangs ausgeführt, auf die Verhältnisse bei den natürlichen Böden gelegt. Es wurden Böden von verschiedenartigem Charakter herangezogen, stark saure Böden, die fast vollständig entbast waren (V nach *Gehring* = 1,7 %) bis zu recht kalkreichen Böden (V = 80 %). Eine Übersicht über die verwendeten Böden gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

	Ton %	Humus %	pH H_2O	pH KCl	Aust. Acid.	Hydrol. Acid.	CaO S mg	ads. V = %
T U hum. sand. Lehm.	23,3	1,29	4,51	3,78	16,3	26,6	11,2	1,7
B U lehmiger Sand ...	19,3	0,17	4,74	3,88	22,3	26,2	14,0	3,1
Mo schwach hum. Sand	10,3	1,58	4,49	3,79	7,7	30,2	8,4	1,7
B III U sand. Lehm ..	25,5	0,68	4,66	3,93	20,4	23,7	51,8	10,5
L hum. sand. Lehm ..	22,5	4,33	5,23	4,57	3,0	22,6	166,8	28,6
B IV_1 lehm. Sand.....	22,3	2,05	5,43	4,40	1,5	15,3	116,3	21,7
B IV_2 lehm. Sand.....	20,6	2,19	5,78	4,43	0,9	14,6	134,6	28,8
B V sand. Lehm	23,9	2,44	5,63	4,74	—	11,3	180	32,4
F lehm. Sand	20,0	1,64	7,04	6,15	—	4,6	201	42,6
F II lehm. Sand......	18,7	0,91	6,84	6,06	—	5,33	209	52,4
B VI_1 hum. Ton	36,1	8,65	6,31	5,59	—	11,8	—	87,6
B VI_2 hum. Ton	40,7	7,16	6,59	5,69	—	11,9	896	79,9

Es wurden insbesondere die ersten extrem entbasten Böden, deren Sorptionskomplex fast nur noch H-Ionen (Al-Ionen?) enthält, für diese Untersuchungen herangezogen, weil hier die Möglichkeit gegeben war, bei Einführung anderer Kationen (durch Zusatz der betreffenden Carbonate), ihre Wirkung klar erkennen zu lassen, ohne daß es nötig war, eingetauschte Salze zu entfernen. Die Böden wurden mit den nötigen Carbonatmengen etwa 10 Tage bei einer Wasserkapazität von 70 % stehengelassen, dann getrocknet und durch das 1-mm-Sieb gesiebt.

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden die so vorbereiteten Böden mit der 5fachen Menge der Ammonsalzlösung in steigenden Konzentrationen 2 h geschüttelt und im Filtrat die noch vorhandene NH_4-Menge bestimmt. Die angewandten NH_4-Mengen betrugen:

		Konzentration der Lösung
2,5 mg-Äquiv.	= 35 mg N pro kg Boden	0,0005 normal
5,0 ,,	= 70 ,, ,, ,, ,, ,,	0,001 ,,
10,0 ,,	= 140 ,, ,, ,, ,, ,,	0,002 ,,
20,0 ,,	= 280 ,, ,, ,, ,, ,,	0,004 ,,

Es kann hier nur ein Teil der durchgeführten Versuche besprochen werden. Es soll begonnen werden mit dem Boden TU, einem sandigen Lehm von stark saurer Reaktion und einem Sättigungsgrad von V = 1,7%. Es ist der Boden, der am stärksten entbast war. Die Werte, die bei diesem Boden erhalten wurden, seien als ein Beispiel für die Untersuchungen im folgenden wiedergegeben.

Tabelle 3. Adsorbierte NH_4-Mengen in Prozenten.

N-Gabe mg-Äquiv./kg	Unbehandelt pH = 4,5			Ca_1 pH = 5,5			Ca_2 pH = 6,7			Ca_3 pH = 7,4		
	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0
$(NH_4)_2SO_4$ . .	36,4	30,5	27,0	54,6	50,6	43,2	61,7	55,5	50,0	63,0	57,8	50,0
NH_4NO_3	29,9	26,3	22,1	58,4	48,8	41,9	61,8	52,3	44,1	62,3	56,2	47,4
$(NH_4)_2HPO_4$.	78,8	75,3	78,2	71,4	71,4	72,1	61,7	61,0	60,5	65,6	64,6	62,0
$(NH_4)_2C_2O_4$ . .	72,7	69,5	71,1	70,1	67,2	65,3	69,5	72,7	61,1	68,2	63,9	60,4
$NH_4C_2H_3O_2$.	38,3	35,6	30,1	45,5	37,3	31,8	46,1	41,1	35,4	51,9	46,1	39,8

	Mg_1 pH = 5,5			Mg_2 pH = 6,5			Mg_3 pH = 7,3		
	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0
$(NH_4)_2SO_4$ . .	61,5	53,2	51,1	66,9	63,3	52,9	64,2	57,3	54,0
NH_4NO_3	59,1	51,3	44,2	63,6	61,0	55,8	64,3	60,1	49,1
$(NH_4)_2HPO_4$.	72,1	74,3	74,0	66,2	65,9	64,8	68,2	65,9	62,3
$(NH_4)_2C_2O_4$ . .	73,4	68,5	67,0	70,1	64,9	60,7	66,9	59,7	57,0
$NH_4C_2H_3O_2$.	49,3	41,6	41,4	50,6	45,8	37,3	56,5	45,4	37,7

	K_1 pH = 5,6			K_2 pH = 7,0			K_3 pH = 8,3		
	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0
$(NH_4)_2SO_4$ . .	67,5	63,0	51,9	65,6	64,3	57,5	62,2	62,3	56,0
NH_4NO_3	63,4	56,5	47,4	70,1	65,2	57,1	68,2	61,7	57,3
$(NH_4)_2HPO_4$.	84,4	83,8	78,1	79,2	75,3	70,8	69,5	65,9	64,1
$(NH_4)_2C_2O_4$ . .	81,8	77,9	71,9	74,7	71,1	65,7	64,3	63,6	71,0
$NH_4C_2H_3O_2$.	46,8	42,2	34,3	61,7	54,9	42,1	65,6	61,4	50,2

	Na_1 pH = 6,2			Na_2 pH = 7,4			Na_3 pH = 8,6		
	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0	5,0	10,0	20,0
$(NH_4)_2SO_4$ . .	89,6	84,4	74,8	94,1	90,6	86,5	92,2	89,6	87,0
NH_4NO_3	93,5	85,6	75,3	92,2	93,5	87,2	92,8	92,8	87,6
$(NH_4)_2HPO_4$.	94,8	95,1	90,3	94,8	92,8	87,2	94,8	91,5	88,0
$(NH_4)_2C_2O_4$ . .	91,5	91,1	86,3	97,4	93,2	88,5	96,1	91,5	88,0
$NH_4C_2H_3O_2$.	84,4	76,0	62,7	92,2	93,5	81,6	100,0	95,7	76,9

Der Einfluß, den die verschiedenen Kationen auf die Festlegung ausgeübt haben, soll hier wie bei den übrigen Böden am Beispiel des Ammonnitrats besprochen werden, weil hier am wenigsten sekundäre Umsetzungen unter dem Einfluß des Anions zu befürchten waren. In dem folgenden Kurvenbild (Abb. 1) sind die bei der mittleren Gabe der Kationen erhaltenen Werte kurvenmäßig eingetragen

Die Abbildung läßt den typischen Verlauf einer Adsorptionsreaktion erkennen. Es zeigt sich weiterhin der große Einfluß,

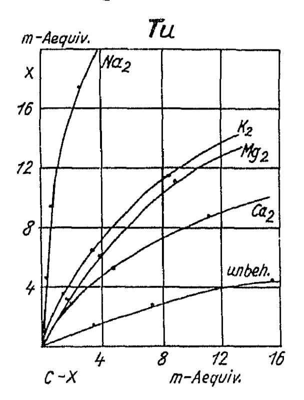


Abbildung 1.

den die Einführung der verschiedenen Kationen in den sorbierenden Komplex ausgeübt hat. Im unbehandelten sauren Boden ist die Festlegung sehr gering. Unter dem Einfluß der anderen Kationen nimmt sie stark zu in der Reihe

$$H < Ca < Mg < K < Na.$$

In der folgenden Tabelle 4 ist noch der zahlenmäßige Ausdruck für diese Verhältnisse gegeben.

Tabelle 4.

	Festgelegt in % bei N-Gabe von 10 mg-Äquiv.				Adsorptionskonstanten k			
		1. Gabe	2. Gabe	3. Gabe		1. Gabe	2. Gabe	3. Gabe
unbehandelt	26,3	—	—	—	0,17	—	—	—
Ca	—	48,8	52,3	56,2	—	0,48	0,54	0,62
Mg	—	51,3	61,0	60,0	—	0,53	0,74	0,67
K	—	56,5	65,2	61,7	—	0,63	0,86	0,77
Na	—	85,6	93,5	92,8	—	1,47	2,34	2,81

Unter dem Einfluß der Kalkgaben ist die Festlegung auf über das Doppelte der bei dem unbehandelten Boden gestiegen; bei den Na-Böden ist fast die gesamte Menge eingetauscht worden. Der große Einfluß der Kationen läßt sich gleichfalls aus den Werten für die Adsorptionskonstante k erkennen.

Um den Einfluß der Anionen zu kennzeichnen, ist in den folgenden Kurvenbildern (Abb. 2a—d) der Verlauf der Adsorption bei den verschiedenen Ca-Gaben wiedergegeben.

Es lassen sich hierbei deutlich zwei Gruppen von Anionen erkennen, einmal das Phosphat und das Oxalat, und weiterhin

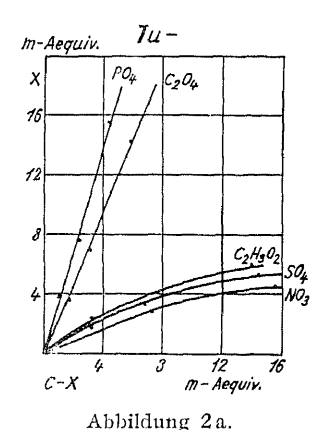


Abbildung 2a.

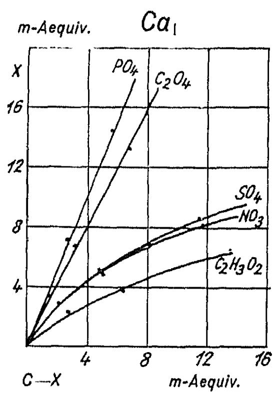


Abbildung 2b.

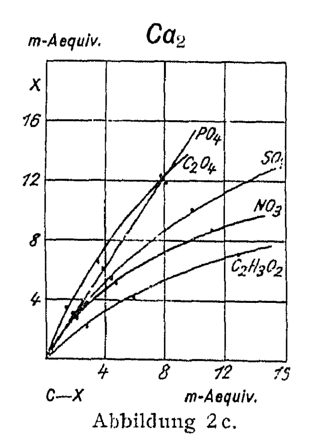


Abbildung 2c.

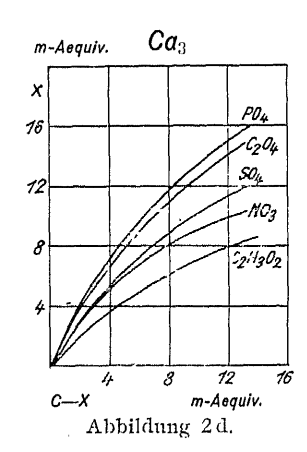


Abbildung 2d.

die anderen Ionen Acetat, Sulfat und Nitrat. Die ersteren werden bei saurer Reaktion stark festgelegt. Ihre Festlegung geht durch Einführung der Ca-Ionen sogar zurück. Bei den anderen Anionen nimmt dagegen der Eintausch unter dem Einfluß der Ca-Ionen wie der übrigen Kationen zu. Bemerkenswert ist die Stellung des Acetates, das zunächst zwischen den beiden Gruppen liegt, das dann aber am wenigsten festgelegt wird. Hier ist also der Einfluß der Kationen am geringsten.

Die Auswirkungen der Anionen bei den anderen Böden seien auf Grund der Werte für die Adsorptionskonstante k besprochen.

Tabelle 5. Adsorptionskonstante k.

	Unbehandelt p_H = 4,5	Ca_1 5,5	Ca_2 6,7	Ca_3 7,4	Mg_1 5,5	Mg_2 6,5	Mg_3 7,3	K_1 5,6	K_2 7,0	K_3 8,3	Na_1 6,2	Na_2 7,4	Na_3 8,6
$(NH_4)_2SO_4$.	0,24	0,50	0,60	0,64	0,56	0,75	0,63	0,74	0,82	0,76	1,49	2,51	2,51
NH_4NO_3 . . .	0,17	0,48	0,54	0,62	0,53	0,74	0,67	0,63	0,86	0,77	1,47	2,34	2,81
$(NH_4)_2HPO_4$	1,86	1,28	0,77	0,87	1,42	0,86	0,94	1,69	1,27	0,93	2,88	2,39	3,04
$(NH_4)_2C_2O_4$.	0,93	0,98	1,12	0,84	1,02	0,86	0,73	1,69	1,05	0,84	2,91	2,69	3,04
$NH_4C_2H_3O_4$	0,28	0,33	0,38	0,44	0,38	0,44	0,45	0,38	0,57	0,71	1,04	1,79	1,54

Wir sehen hier, daß der Einfluß der Anionen am stärksten bei dem sauren Boden ist, daß aber bei dem Na-Boden mit seiner starken Festlegung diese Unterschiede nahezu verschwunden sind. Hier überragt so stark der Einfluß des stark hydratisierten Na-Ions, daß ein Einfluß der Anionen (abgesehen vom Acetat) nicht mehr zum Ausdruck kommt. Bei der schwachen Na-Gabe ist die Wirkung entsprechend abgeschwächt, desgleichen bei dem weniger hydratisierten Kalium. Die besondere Stellung des Phosphats und Oxalats gibt sich auch hier deutlich zu erkennen. Ordnet man die Anionen gemäß ihrer sorptionsverstärkenden Wirkung an, so erhält man folgende Reihe beim unbehandelten Boden:

$$NO_3 < SO_4 < C_2H_3O_2 < C_2O_4 < PO_4,$$

die Anordnung, die sich auch gemäß ihrer Stellung in der lyotropen Reihe ergibt. Bei den anderen Böden tritt insofern eine Umstellung ein, als dort das Acetat an den Anfang der Reihe tritt.

Dieser Boden mit seinen extremen Reaktionsverhältnissen gab Veranlassung, die Untersuchungen noch in eine andere Richtung auszudehnen, nämlich, ob Beziehungen bestehen zwischen der Festlegung und der Hygroskopizität respektive Benetzungswärme

der Böden, da diese nach den Anschauungen *Vagelers* (10) abhängen von der Hydratation der im Sorptionskomplex befindlichen Ionen. Die Bestimmung der Hygroskopizität respektive der Benetzungswärme ergab folgende Werte:

Tabelle 6.

	Unbehandelt	Ca_1	Ca_2	Ca_3	Mg_1	Mg_2	Mg_3	K_1	K_2	K_3	Na_1	Na_2	Na_3
Hygroskopizität .	3,17	3,15	3,15	3,19	3,17	3,21	3,13	2,84	2,72	2,70	3,04	3,05	3,27
Benetzungswärme	1,67	1,74	1,81	1,91	1,82	1,88	1,93	1,44	1,32	1,24	1,63	1,61	1,55
k-Werte . . .	0,17	0,48	0,54	0,62	0,53	0,74	0,67	0,63	0,86	0,77	1,47	2,34	2,81

Entgegen den Erwartungen wurde durch die Einführung der verschiedenen Kationen, trotzdem der Eintausch wesentlich verändert war, die Hygroskopizität nur wenig beeinflußt; nur die K-Böden zeigten einen gewissen Ausschlag, und zwar überraschenderweise eine Herabsetzung. Die Bestimmung der Benetzungs-

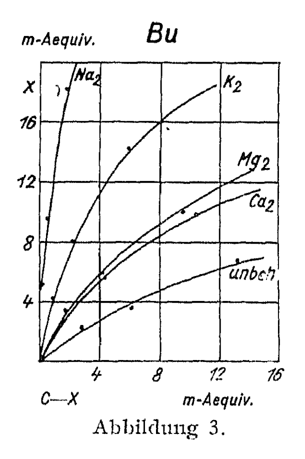


Abbildung 3.

wärme ergab das nach *Janert* (11) zu erwartende Bild, daß diese unter dem Einfluß der einwertigen Kationen absinkt, bei den 2wertigen ansteigt. Aber auch hier bestehen keine Beziehungen zur Festlegung wie sie in den Werten für k zum Ausdruck kommt.

Nun seien die Ergebnisse bei dem Boden B U, einem lehmigen Sand besprochen, der späterhin für die Vegetationsversuche

benutzt wurde. Der Einfluß der Kationen sei wiederum an Hand der Adsorptionsisotherme (Abb. 3) wie der Werte beim Ammonnitrat verfolgt.

Tabelle 7. Festgelegt in % (bei N-Gabe von 10 mg-Äquiv.).

		1. Gabe	2. Gabe	3. Gabe
unbehandelt	38,3	—	—	—
Ca	—	51,9	57,5	52,8
Mg	—	54,9	58,4	64,3
K	—	71,0	79,8	74,3
Na	—	94,4	95,2	98,8

Es ergibt sich hier im Prinzip das gleiche Bild wie bei dem vorigen Boden; die Festlegung nimmt in der gleichen Reihe zu: H < Ca < Mg < K < Na. Bei dem sauren Boden ist die Festlegung etwas stärker. Ob sich hier schon der um geringes höhere Kalksättigungsgrad auswirkt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß sich beim Ca-Boden bei der starken Gabe ein Rückgang der Festlegung bemerkbar macht, der auch bei anderen Böden festzustellen war.

Der Einfluß der Anionen soll wiederum an Hand der Werte für die Adsorptionskonstante k besprochen werden.

Tabelle 8.

	Unbehandelt pH = 4,7	Ca_1 5,3	Ca_2 6,9	Ca_3 7,4	Mg_1 5,2	Mg_2 6,5	Mg_3 7,4	K_1 5,5	K_2 7,2	K_3 8,5	Na_1 6,6	Na_2 7,9	Na_3 8,7
$(NH_4)_2SO_4$.	0,35	0,54	0,65	0,66	0,61	0,64	0,74	0,89	1,33	1,14	2,23	1,90	3,89
NH_4NO_3 ...	0,38	0,52	0,63	0,51	0;58	0,69	0,77	0,90	1,30	1,27	2,08	1,90	3,89
$(NH_4)_2HPO_4$	5,62	1,99	1,17	1,16	1,95	1,51	1,10	2,98	2,01	1,39	3,09	1,90	2,88
$(NH_4)_2C_2O_4$.	2,29	1,44	1,02	0,82	1,49	1,10	0,91	2,21	1,56	1,34	3,12	1,90	2,88
NH_4CNS ...	0,29	0,51	0,65	0,51	0,58	0,58	0,71	0,95	1,30	1,09	2,23	1,86	3,23
$NH_4C_2H_3O_3$	0,42	0,43	0,51	0,50	0,47	0,47	0,62	0,69	1,13	1,23	1,54	2,63	6,16

Auch hier ergibt sich das gleiche Bild wie bei Boden T U. Beim Phosphat und Oxalat zeigt sich die stärkste Festlegung bei dem sauren Boden; bei den anderen Kationen (Na ausgenommen) geht sie wieder zurück. Bei der anderen Gruppe der Anionen nimmt sie dagegen unter dem Einfluß der verschiedenen Kationen stark zu.

Es folgt der Boden Mo, ein schwach humoser Sand vo stark saurer Reaktion und sehr niedrigem Sättigungsgra (V = 1,7 %).

Wie die folgende Tabelle 9 zeigt, liegen hier die Verhältniss in der Beziehung anders, als durch die Einführung der andere Kationen die Festlegung in wesentlich geringerem Umfang beeinflußt worden ist als bei den früheren Böden. Infolge de niedrigen Tongehalts ist das Ausmaß der Festlegung hier geringer. Aber es scheint doch, daß dem Humusanteil eine gewiss Rolle zukommt und dieser die Verhältnisse wesentlich kompliziert da die Ergebnisse vielfach nicht eindeutig waren. Von eine Besprechung im einzelnen sei deshalb Abstand genommen.

Tabelle 9. Festgelegt in %.

		1. Gabe	2. Gabe	3. Gabe
unbehandelt	23,4	—	—	—
Ca	—	36,4	34,4	34,7
Mg	—	—	33,7	
K	—	—	58,4	
Na	—	66,2	72,7	

Der nächste Boden L ist ein humoser, sandiger Lehm, de gleichfalls für die Vegetationsversuche herangezogen wurde Dieser Boden besitzt einen etwas höheren Gehalt an adsorptive Kalk (166 mg, V = 28 %). Dies gibt sich deutlich in dem Untersuchungsergebnis zu erkennen, das in Abbildung 4 wie in Tabelle 1(wiedergegeben ist.

Die Abbildung läßt erkennen, daß hier die Unterschied zwischen dem unbehandelten Boden und dem Ca- resp. Mg-Boden wesentlich geringer sind wie bei den anderen Böden

Tabelle 10. Festgelegt in %.

		1. Gabe	2. Gabe	3. Gabe
unbehandelt	53,6	—	—	—
Ca	—	60,7	61,0	57,8
Mg	—	59,7	63,1	59,9
K	—	65,8	71,4	—
Na	—	83,7	92,5	

Der Einfluß der Na-Ionen tritt dagegen deutlich in Erscheinung.

Aus Tabelle 10 ergibt sich, daß schon bei dem unbehandelten Boden mit dem Kalksättigungsgrad von 28 % die Festlegung eine recht beträchtliche war und demzufolge durch die Ca- oder Mg-Ionen nur wenig beeinflußt wurde. Im Na-Boden wird dagegen fast die gesamte NH_4-Menge festgelegt.

Der Einfluß der Anionen läßt sich aus der folgenden Tabelle 11 erkennen.

Tabelle 11.

	Unbehandelt pH = 5,2	Ca_1 5,7	Ca_2 6,5	Ca_3 7,3	Mg_1 5,6	Mg_2 6,4	Mg_3 7,2	K_1 6,0	K_2 6,9	Na_1 6,3	Na_2 7,5
$(NH_4)_2SO_4$ ..	0,52	0,61	0,69	0,66	0,68	0,75	0,69	0,74	0,94	1,32	3,09
NH_4NO_3	0,54	0,71	0,70	0,65	0,69	0,75	0,69	0,60	0,95	1,32	2,57
$(NH_4)_2HPO_4$.	1,49	1,33	1,01	0,85	1,28	1,27	0,92	1,53	1,48	2,51	4,12
$(NH_4)_2C_2O_4$..	1,01	1,01	1,01	0,85	1,02	1,02	0,91	1,39	1,48	2,13	3,46
NH_4CNS....	0,57	0,66	0,68	0,61	0,89	0,76	0,77	0,63	0,03	1,32	2,88
$NH_4C_2H_3O_2$.	0,56	0,67	0,54	0,78	0,63	0,66	0,67	0,66	0,67	1,01	1,95

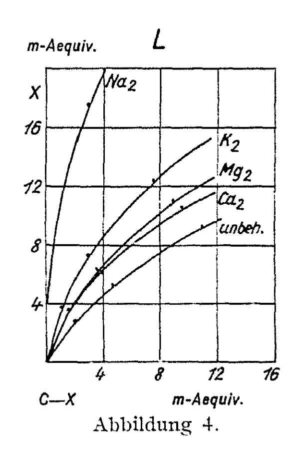


Abbildung 4.

Wir können auch hier die beiden Gruppen der Anionen unterscheiden: Phosphat und Oxalat einerseits, die anderen Anionen anderseits, bei denen die Festlegung bei Einführung der anderen Kationen wesentlich verstärkt wird. Eine Sonderstellung nimmt wiederum das Acetat ein, bei dem der Eintausch nur wenig beeinflußt wurde.

Es folgt der Boden B IV_2, ein lehmiger Sand, der gleichfalls einen Kalksättigungsgrad V = 28,8% besaß. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12. Festgelegt in %.

		1. Gabe	2. Gabe
unbehandelt.	52,6	—	—
Ca	—	56,5	52,5
Mg	—	56,2	52,3
K	—	62,0	—
Na	—	85,2	—

Auch bei diesem Boden haben sich die Ca- und Mg-Gaben nur wenig ausgewirkt. Bei den starken Gaben ist der Eintausch sogar wieder geringer geworden. Auch der Einfluß der K-Ionen ist nicht beträchtlich; die Na-Ionen kommen auch hier deutlich zur Wirkung. Der Einfluß der Anionen machte sich in dem gleichen Sinne geltend wie bei den anderen Böden, so daß von einer Wiedergabe der Zahlen und einer Besprechung Abstand genommen sei.

Weiterhin sei das Ergebnis der Untersuchungen mit dem Boden F besprochen, der zu über 50% mit Ca abgesättigt ist.

Tabelle 13. Adsorptionskonstante k.

	Unbehandelt pH = 6,84	Ca 7,13	Mg 7,59	Na 8,25
$(NH_4)_2SO_4$	0,50	0,56	0,58	0,88
NH_4NO_3	0,50	0,51	0,58	0,75
$(NH_4)_2HPO_4$....	0,64	0,72	0,59	1,02
$(NH_4)_2C_2O_4$.....	0,95	0,78	0,83	1,26
NH_4CNS.......	0,60	0,58	0,57	0,87
$NH_4C_2H_3O_2$	0,26	0,52	0,50	0,75

Wie die Tabelle 13 zeigt, hat sich erwartungsgemäß, da hier natürlich die verschiedenen Carbonatgaben geringer waren wie bei den übrigen Böden, die Ca- und Mg-Gabe kaum ausgewirkt; auch der Einfluß der Na-Ionen tritt in wesentlich geringerem Maße in Erscheinung. Von den verschiedenen Anionen wirkten wie auch sonst das Phosphat und Oxalat deutlich adsorptionserhöhend in allen Reihen; am geringsten war die Festlegung beim Acetat.

Zum Schluß folgt das Ergebnis des Bodens B VI, ein humoser schwerer Lehm mit einer Kalksättigung von über 80%.

Hier kamen nur Versuche mit unbehandeltem Boden zur Durchführung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

	Festgelegt %	k
$(NH_4)_2SO_4$	82,5	1,72
NH_4NO_3	82,3	1,65
$(NH_4)_2HPO_4$....	86,5	2,50
$(NH_4)_2C_2O_4$.....	87,1	2,45
NH_4CNS.......	83,5	1,65
$NH_4C_2H_3O_2$	78,5	1,47

Infolge des hohen Tongehalts ist hier die Festlegung eine recht starke und erreicht z. T. die Höhe wie bei Einführung von Na in den sorbierenden Komplex. Demzufolge ist auch der Anioneneinfluß nicht groß, wenn er auch deutlich in Erscheinung tritt. Die Anordnung der Anionen ist die gleiche wie bei den früheren Versuchen.

Fassen wir das Ergebnis der Adsorptionsversuche kurz zusammen, so haben wir gesehen, daß bei verschiedenen Böden die Festlegung recht verschieden sein kann. In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht über die mit den einzelnen Böden erhaltenen Ergebnisse gegeben.

Tabelle 15.

Boden	Ton %	T mg-Äquiv.	Unbehandelt		+ Kalk	
			PH	k	PH	k
Mo	10,3	17,7	4,49	0,16	7,0	0,32
F	18,7	14,8	6,84	0,50	7,1	0,51
F II	20,0	16,8	7,04	0,64	7,7	0,63
B U	19,3	15,9	4,74	0,38	6,9	0,63
B IV_2 ...	20,6	16,7	5,88	0,54	6,9	0,63
T U	23,2	23,2	4,51	0,17	7,4	0,62
B III U .	21,2	17,6	4,66	0,43	7,4	0,69
L I	22,5	20,8	5,23	0,54	6,5	0,70
B IV_1 ...	22,3	19,1	5,43	0,80	6,9	0,84
B V.....	23,9	19,5	5,63	0,80	6,8	0,77
B VI_1 ...	36,1	44,2	6,31	(1,50)	—	(1,50)
B VI_2 ...	40,7	40,1	6,59	1,65	—	1,65

Es folgt der Boden B IV_2, ein lehmiger Sand, der gleichfalls einen Kalksättigungsgrad V = 28,8 % besaß. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12. Festgelegt in %.

		1. Gabe	2. Gabe
unbehandelt	52,6	—	—
Ca	—	56,5	52,5
Mg	—	56,2	52,3
K	—	62,0	—
Na	—	85,2	—

Auch bei diesem Boden haben sich die Ca- und Mg-Gaben nur wenig ausgewirkt. Bei den starken Gaben ist der Eintausch sogar wieder geringer geworden. Auch der Einfluß der K-Ionen ist nicht beträchtlich; die Na-Ionen kommen auch hier deutlich zur Wirkung. Der Einfluß der Anionen machte sich in dem gleichen Sinne geltend wie bei den anderen Böden, so daß von einer Wiedergabe der Zahlen und einer Besprechung Abstand genommen sei.

Weiterhin sei das Ergebnis der Untersuchungen mit dem Boden F besprochen, der zu über 50 % mit Ca abgesättigt ist.

Tabelle 13. Adsorptionskonstante k.

	Unbehandelt pH = 6,84	Ca 7,13	Mg 7,59	Na 8,25
$(NH_4)_2SO_4$	0,50	0,56	0,58	0,88
NH_4NO_3	0,50	0,51	0,58	0,75
$(NH_4)_2HPO_4$	0,64	0,72	0,59	1,02
$(NH_4)_2C_2O_4$	0,95	0,78	0,83	1,26
NH_4CNS	0,60	0,58	0,57	0,87
$NH_4C_2H_3O_2$	0,26	0,52	0,50	0,75

Wie die Tabelle 13 zeigt, hat sich erwartungsgemäß, da hier natürlich die verschiedenen Carbonatgaben geringer waren wie bei den übrigen Böden, die Ca- und Mg-Gabe kaum ausgewirkt; auch der Einfluß der Na-Ionen tritt in wesentlich geringerem Maße in Erscheinung. Von den verschiedenen Anionen wirkten wie auch sonst das Phosphat und Oxalat deutlich adsorptionserhöhend in allen Reihen; am geringsten war die Festlegung beim Acetat.

Zum Schluß folgt das Ergebnis des Bodens B VI, ein humoser schwerer Lehm mit einer Kalksättigung von über 80 %.

Hier kamen nur Versuche mit unbehandeltem Boden zur Durchführung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

	Festgelegt %	k
$(NH_4)_2SO_4$	82,5	1,72
NH_4NO_3	82,3	1,65
$(NH_4)_2HPO_4$....	86,5	2,50
$(NH_4)_2C_2O_4$.....	87,1	2,45
NH_4CNS.......	83,5	1,65
$NH_4C_2H_3O_2$	78,5	1,47

Infolge des hohen Tongehalts ist hier die Festlegung eine recht starke und erreicht z. T. die Höhe wie bei Einführung von Na in den sorbierenden Komplex. Demzufolge ist auch der Anioneneinfluß nicht groß, wenn er auch deutlich in Erscheinung tritt. Die Anordnung der Anionen ist die gleiche wie bei den früheren Versuchen.

Fassen wir das Ergebnis der Adsorptionsversuche kurz zusammen, so haben wir gesehen, daß bei verschiedenen Böden die Festlegung recht verschieden sein kann. In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht über die mit den einzelnen Böden erhaltenen Ergebnisse gegeben.

Tabelle 15.

Boden	Ton %	T mg-Äquiv.	Unbehandelt		+ Kalk	
			PH	k	PH	k
Mo	10,3	17,7	4,49	0,16	7,0	0,32
F	18,7	14,8	6,84	0,50	7,1	0,51
F II	20,0	16,8	7,04	0,64	7,7	0,63
B U	19,3	15,9	4,74	0,38	6,9	0,63
B IV_2 ...	20,6	16,7	5,88	0,54	6,9	0,63
T U	23,2	23,2	4,51	0,17	7,4	0,62
B III U .	21,2	17,6	4,66	0,43	7,4	0,69
L I	22,5	20,8	5,23	0,54	6,5	0,70
B IV_1 ...	22,3	19,1	5,43	0,80	6,9	0,84
B V.....	23,9	19,5	5,63	0,80	6,8	0,77
B VI_1 ...	36,1	44,2	6,31	(1,50)	—	(1,50)
B VI_2 ...	40,7	40,1	6,59	1,65	—	1,65

Es macht sich einmal der Einfluß der Reaktion resp. des H-Ions geltend. Wird dieser ausgeschaltet, indem man die Werte der Ca-Böden (p_H um 7) heranzieht, zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von dem Tongehalt. Anderseits ist anscheinend der Humusgehalt von gewissem Einfluß, da die beiden Böden L und T U, die etwas herausfallen, einen etwas höheren Humusgehalt aufweisen.

Die Versuche haben andererseits den starken Einfluß der Zusammensetzung des Sorptionskomplexes auf die Festlegung gezeigt. Am geringsten ist die Festlegung auf den sauren Böden. Das H-Ion läßt sich nur schwer aus seiner Stellung verdrängen. Die Festlegung nimmt unter dem Einfluß der verschiedenen Kationen in der folgenden Reihe zu:

$$H < Ca < Mg < K < Na.$$

Diese Anordnung entspricht der lyotropen Reihe. Der Eintausch ist also abhängig von der Hydratation der Ionen; je größer diese ist, desto leichter lassen sie sich austauschen. Es ist immerhin überraschend, das selbst bei einem so heterogenen Material wie es ein Boden darstellt, der typische Einfluß der Ionen so deutlich in Erscheinung tritt.

Der Einfluß der Anionen ist abhängig von der Gegenwart der Kationen. Er ist am stärksten bei saurer Reaktion, bei der die Festlegung am geringsten ist. Bei den anderen Kationen ist der Einfluß der Anionen wesentlich schwächer und bei vollständigem Ersatz durch Na so gering, daß er kaum noch in Erscheinung tritt. Auf saurem Boden lassen sich die Anionen in der Reihe anordnen: CNS, $NO_3 < SO_4 < C_2H_3O_2 < C_2O_4 < PO_4$. Dies entspricht ihrer Stellung in der lyotropen Reihe. Auf den anderen Böden tritt das Acetat an den Anfang der Reihe.

Eigenartig ist das Verhalten des Oxalats und des Phosphats. Bei diesen wird auf sauren Böden der NH_4-N sehr stark festgelegt. Durch Zufuhr der Ca- resp. Mg-Gaben geht die Festlegung überraschenderweise zurück, trotzdem hier die Möglichkeit zur Bildung von unlöslichem Ca- oder Mg-Phosphat oder von Ca-Oxalat gegeben und damit eigentlich eine Erhöhung der Festlegung zu erwarten wäre, wie sie auch beim Ca-Permutit eingetreten ist. Die Gründe hierfür sind nicht klar ersichtlich. Im sauren Boden ist zwar die Möglichkeit zur Bildung von unlöslichem Al- oder Fe-Phosphat gegeben. Dies gilt aber nicht für das Oxalat. Man könnte bei Gegenwart von überschüssigem $CaCO_3$ an die Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes denken

da dieses gemäß den Untersuchungen von *Ungerer* (12) seinerseits in Umtauschreaktion treten könnte; man könnte auch daran denken, daß unter der Einwirkung der Oxalat- oder Phosphationen im Außenschwarm sich unlösliche Verbindungen bilden, die den weiteren Eintausch erschweren.

Nachdem durch diese Versuche die Frage der Festlegung der Ammoniumverbindungen im Boden zu einem gewissen Grade geklärt war, wurde an die Durchführung der physiologischen Versuche herangegangen, die sich in zwei Richtungen erstreckten, einmal um den Einfluß der Festlegung auf die Verwertung durch niedere Organismen, weiterhin auf die Aufnahme durch höhere Pflanzen zu verfolgen. Von den verschiedenen Böden konnte natürlich nur ein Teil für diese Untersuchungen herangezogen werden, und zwar wurden die Böden B U, L und B VI als Böden von verschiedenem Sättigungsgrad ausgewählt. Von den Carbonaten kamen alle 3 Ca-Gaben, von den übrigen jeweils nur die mittlere zur Anwendung.

II. Nitrifikationsversuche.

Die Nitrifikationsversuche wurden in der üblichen Weise mit der mittleren N-Gabe (10 mg Aequiv. pro kg Boden = 14 mg je 100 g) in vierfacher Wiederholung durchgeführt. Um nicht zuviel Zahlen zu bringen, seien hier nur die Differenzen gegenüber den N-freien Gefäßen wiedergegeben. Die Ergebnisse bei dem Boden B U waren folgende:

Tabelle 16. N-Gabe: 14 mg; es wurde Nitrat gebildet.

	Unbehandelt $p_H = 4{,}7$	Ca_1 5,3	Ca_2 6,9	Ca_3 7,4	Mg_2 6,5	K_2 7,2	Na_2 7,9
$(NH_4)_2SO_4$ ..	0	0,53	8,88	7,34	4,08	0,89	4,28
NH_4NO_3	0	0	6,41	2,83	1,08	0	0,09
$(NH_4)_2HPO_4$.	0	1,34	7,02	13,28	9,80	3,72	4,08
$(NH_4)_2C_2O_4$..	0	1,18	6,20	11,31	7,48	3,96	3,72

Im sauren Boden hat keine Nitrifikation stattgefunden; auch im Boden mit der schwachen Kalkgabe ($p_H = 5{,}3$) ist sie gering. Erst von der 2. Kalkgabe an hat eine lebhafte Bildung von Nitrat eingesetzt. Vergleicht man die bei der mittleren Kalkgabe gebildeten Nitratmengen mit denen bei den übrigen Kationen, so ergibt sich deutlich, daß diese im Ca-Boden am höchsten sind und vor allem unter dem Einfluß der K- wie Na-Ionen stark zurückbleiben. Bei den Anionen ist die Nitrifikation

am stärksten beim Phosphat und Oxalat, dann folgt das Sulfat, während sie beim Nitrat stets am geringsten geblieben ist.

Nachfolgend die Ergebnisse bei dem Boden L.

Tabelle 17. Es wurde NO_3-N gebildet in mg:

	Unbehandelt pH = 5,2	Ca_1 5,7	Ca_2 6,5	Ca_3 7,3	Mg_2 6,4	K_2 6,9	Na_2 7,5	Boden BVI) 6,6
$(NH_4)_2SO_4$ ..	0	8,22	9,83	10,19	10,50	10,85	12,08	7,81
NH_4NO_3	0	5,75	6,54	5,72	7,94	7,60	6,25	3,87
$(NH_4)_2HPO_4$.	1,29	9,02	13,16	8,94	11,63	12,10	13,33	8,68
$(NH_4)_2C_2O_4$..	2,28	9,84	13,63	10,51	10,88	11,67	14,00	10,31

Bei dem unbehandelten Boden war auch hier keine oder nur eine geringe Nitrifikation der zugesetzten Ammoniumverbindungen eingetreten, während im Boden ohne N-Zufuhr eine ziemlich kräftige Nitratbildung eingetreten ist. Unter dem Einfluß der verschiedenen Carbonate setzt diese auch bei allen Böden ein. Es macht sich hier ein Einfluß der einzelnen Kationen kaum bemerkbar. Es steht dies im Gegensatz zu den Beobachtungen beim vorigen Boden und scheint darauf hinzudeuten, daß es sich bei B U um einen Kalkmangel handelt, der bei diesem Boden L, der von Haus aus einen Gehalt von 166 mg CaO besitzt, nicht mehr zum Ausdruck kommt. Es tritt hier mehr die reine Reaktionswirkung in Erscheinung, unabhängig von den Kationen[2]). Bei den Anionen ist wiederum die stärkste Nitrifikation bei dem Oxalat und Phosphat vorhanden, wenn auch die Unterschiede gegenüber dem Sulfat nicht mehr so wesentlich sind. Das gleiche gilt auch für den Boden B VI, dessen Ergebnisse oben mit angeben sind.

Wir haben also gesehen, daß bei dem Boden L, der schon einen gewissen CaO-Gehalt besitzt, eine Kationenwirkung kaum zum Ausdruck kommt, vielmehr hier die Reaktionswirkungen in den Vordergrund treten. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei dem Boden B U, der nahezu vollständig entbast ist. Hier nimmt die Nitrifikation in der Reihe Ca $<$ Mg $<$ (K, Na) ab. Die Frage, die sich hier aufwirft, ist die, ob ein Zusammenhang besteht mit der stärkeren Festlegung unter dem Einfluß der 1 wertigen Ionen. Man wird dies ablehnen müssen, schon mit

[2]) Die Ergebnisse bei dem Na-Boden erscheinen zu günstig, da bei dem N-freien Boden die gebildeten Nitratmengen niedriger lagen (um etwa 2—3 mg.

Rücksicht auf die Ergebnisse des Bodens L, und annehmen können, daß es sich um einen Ca-Mangel handelt, der durch die einseitige Zufuhr von Na- oder K-Ionen verstärkt wird. Diese Annahme, daß keine Beziehungen bestehen zwischen der Festlegung und der Nitrifikation, wird bestätigt durch die Ergebnisse der Anionenreihen. Hier hat die Nitrifikation zugenommen in der Reihe: $NO_3 < SO_4 < PO_4, C_2O_4$. Dies bedeutet, daß die starke Festlegung, die beim Phosphat und Oxalat stets zu beobachten war, die Nitrifikation nicht nur nicht gehemmt, sondern eher verstärkt hat. Als Grund hierfür wird man vielleicht annehmen können, daß freier NH_4-N hindernd auf den Verlauf der Nitrifikation wirkt, so daß bei den Verbindungen, bei denen die Festlegung am stärksten ist, die Nitrifikation am höchsten ist.

III. Vegetationsversuche mit höheren Pflanzen.

Es wurde hierfür Mais als eine schnellwüchsige Pflanze verwandt. Bei der Durchführung der Versuche wurde von dem Gedanken ausgegangen, die Versuche möglichst kurzfristig durchzuführen, um starke Unterschiede zu erhalten, da diese sich bei fortschreitender Vegetation wieder verwischen könnten, und weiterhin aus dem Grunde, um die Schwierigkeiten, bei längerer Vegetation die Nitrifikation auszuschalten, möglichst zu verringern. Um diese störende Nitrifikation zu beseitigen, wurde nach längeren Vorversuchen zum Zusatz von Dicyandiamid gegriffen, trotzdem gegen seine Verwendung gewisse Bedenken bestanden. Die Durchführung der Versuche geschah folgendermaßen:

Zu 500 g Boden wurde die N-Gabe (70 mg N = 10 mg-Äquiv. auf 1 kg) zugesetzt und diese dann mit 800 g Sand unter Zusatz von 15 mg Dicyandiamid gemischt. In dieses Boden-Sandgemisch wurden 7 Maiskörner eingesät; späterhin wurde auf 4 Pflanzen verzogen. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn die Pflanzen ein bestimmtes Vegetationsstadium erreicht hatten, und zwar beim Herausschieben des 6. Blattes. Sprosse und Wurzeln wurden für sich geerntet. Von einer Wiedergabe der Zahlen sei Abstand genommen, da es hier nur auf die Frage der N-Aufnahme ankommt. In dem Boden wurde der Gehalt an NH_4- und NO_3-N bestimmt. Das Ergebnis der Untersuchungen war das folgende.

Zunächst bei dem Boden BU. An Hand der mit Ammonsulfat erhaltenen Werte sei zunächst auf den Einfluß der Kationen eingegangen. Es wurden aufgenommen in mg pro Gefäß:

	Unbehandelt	Ca	Mg	K	Na
aus $(NH_4)_2SO_4$ . .	46,3	65,3	64,2	52,4	41,1

Es ergibt sich, daß auch bei saurer Reaktion die N-Aufnahme eine beträchtliche gewesen ist. Unter dem Einfluß der Ka- und Mg-Zufuhr hat sie kräftig zugenommen, weniger günstig wirkte das Kalium, und unter der Wirkung der Na-Ionen ist sie sogar abgesunken. Die Aufnahme aus den verschiedenen Anionen wird in starkem Maße beeinflußt von den Kationen.

Tabelle 18. N-Aufnahme in mg (Differenz gegen ungedüngt).

PH =	Unbehandelt 4,7		Ca_2 6,9		Mg_2 6,5		K_2 7,2		Na_2 7,9	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
$(NH_4)_2SO_4$	28,1	40	50,2	71	49,7	71	34,0	48	28,6	41
NH_4NO_3	33,1	47	41,4	59	30,1	42	37,3	53	9,4	13
$(NH_4)_2HPO_4$	28,0	40	52,1	74	52,8	74	48,3	69	21,3	30

Beim unbehandelten sauren Boden ist die Aufnahme aus dem Nitrat am höchsten. Unter dem Einfluß der verschiedenen Kationen wird das Bild wesentlich anders. Hier tritt die Aufnahme aus dem Nitrat stark zurück. Am günstigsten wirkt im allgemeinen die Zufuhr des Phosphats.

Bei dem Boden L zeigt sich im Prinzip das gleiche Bild, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht:

	Unbehandelt	Ca	Mg	K	Na	B VI
Aufgenommen aus $(NH_4)_2SO_4$	61,1	65,2	64,2	56,7	39,9	65,4

Die stärkste Aufnahme ist wiederum bei den Ca- und Mg-Böden zu beobachten, die geringste beim Na-Boden. Von den verschiedenen Anionen (Tabelle 19) hat auch hier das Phosphat am günstigsten gewirkt, am ungünstigsten besonders bei dem Na-Boden das Nitrat. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei den Versuchen mit Boden B VI erhalten, das gleichfalls in der Tabelle mit angegeben ist.

Tabelle 19. N-Aufnahme (Differenz gegen ungedüngt).

pH =	Unbehandelt 5,2		Ca_2 6,5		Mg_2 6,4		K_2 6,9		Na_2 7,5		Boden B VI 6,0	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
$(NH_4)_2SO_4$ ..	33,3	49	40,4	57	41,4	59	31,4	45	29,5	41	51,7	73
NH_4NO_3	36,3	52	35,5	50	40,0	57	29,0	41	15,0	21	44,0	64
$(NH_4)_2HPO_4$.	41,5	70	49,7	71	49,1	70	30,6	43	30,9	44	58,8	84

Vergleicht man das Ergebnis der Pflanzenversuche mit denen der Nitrifikationsversuche, so läßt sich eine gute Übereinstimmung erkennen, was die Wirkung der Kationen wie auch der Anionen angeht. Die stärkste Nitrifikation wie die stärkste N-Aufnahme ist stets bei den Ca-Böden zu beobachten. K wie insbesondere Na wirken herabdrückend auf beide.

Wie steht es nun mit den Zusammenhängen zu den Adsorptionsversuchen? Bei den Kationen haben wir die gleiche Reihe bei der Festlegung wie bei den physiologischen Versuchen, so daß man hier an einen Zusammenhang denken könnte, wie z. B. durch die fast vollständige Festlegung des NH_4 unter dem Einfluß der Na-Ionen die Aufnahme gehindert sein könnte. Anderseits läßt sich manches gegen diese Ansicht sagen, vor allem, daß unter dem Einfluß der Ca- resp. Mg-Gaben die Festlegung gegenüber dem sauren Boden erhöht, die Aufnahme dagegen begünstigt wird. Die Verringerung der Aufnahme ist vielmehr der ungünstigen einseitigen Verschiebung in der Zusammensetzung des Sorptionskomplexes zuzuschreiben, die die Auswirkung des Ca-Mangels noch verstärkt hat, wobei die Frage offen bleibt, ob es sich um einen typischen Kationeneinfluß oder mehr um einen Antagonismus gegenüber den Ca-Ionen handelt.

Die Auswirkung der Anionen bei den Pflanzenversuchen läßt sich in folgender Reihe anordnen, wobei eine gute Übereinstimmung mit den Arbeiten anderer Autoren wie *Prjanischnikow* (13) und *Kappen* (14) besteht.

Saurer Boden	SO_4, $PO_4 < NO_3$
Ca-, Mg-Boden	$NO_3 < SO_4 < PO_4$
K-Boden	nicht ausgeprägt
Na-Boden	$No_3 < SO_4$, PO_4

Wir sehen also bei den Ca- und Mg-Böden, daß die stärkste N-Aufnahme beim Phosphat stattgefunden hat, daß also auch hier die Reihe $NO_3 < SO_4 < PO_4$ besteht, die auch bei den Ad-

sorptionsversuchen gefunden wurde. Es steht dies jedoch in vollem Gegensatz zu dem, was erwartet werden sollte, wenn man von der Annahme ausging, daß durch die Festlegung die Aufnahme erschwert ist. Es ist vielmehr das Gegenteil der Fall.

Worauf diese Verschiedenheiten in der N-Aufnahme zurückzuführen sind, läßt sich auf Grund dieser Versuche nicht entscheiden. Denn die Tatsache, daß in der gleichen Reihe die Hydratation zunimmt und gleichfalls, wie von *Kappen* beobachtet wurde, ihre reaktionsverändernde Wirkung, steht wohl damit im Zusammenhang, kann aber nicht als Ursache angesehen werden. Warum aus dem Ammonphosphat mehr NH_4 aufgenommen wird als aus dem Sulfat, kann man hierdurch nicht erklären, da die reaktionsverändernde Wirkung eine Folge der verschiedenen Aufnahme und nicht die Ursache ist.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen kann herausgestellt werden, daß die Annahme, von der ausgegangen wurde, daß die Aufnahme an NH_4-N abhängig ist von der Stärke der Festlegung im Boden L, nicht bestätigt werden konnte. Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche lassen sich nicht in Übereinstimmung bringen mit den Ergebnissen der biologischen Untersuchungen. Diese ergaben vielmehr, daß das sorbierte Ammonium ohne weiteres von den Pflanzen aufgenommen werden konnte.

Schrifttum.

(1) *H. Jenny* u. *E. W. Cowan*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **31**, 57 [1933]. — **(2)** *H. Wiessmann* u. *W. Lehmann*, ebenda **35**, 129 [1934]. — **(3)** *v. Nostiz*, Landwirtsch. Versuchsstat. **103**, 168 [1925]. — **(4)** *P. Vageler*, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens, Berlin 1932, S. 225 — **(5)** *Pfeiffer* u. *Einecke*, Bresl. Ber. **3**, 29 [1906]; *Pfeiffer, Hepner* u. *Frank*, ebenda **4**, 321 [1909]. — **(6)** *D. J. Hissink*, Landwirtsch. Versuchsstat. **81**, 377 [1913]. — **(7)** *G. Wiegner*, J. Landwirtsch. **61**, 11 [1913]. — **(8)** a) *E. Ungerer*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **18**, 342 [1930]; b) *E. Ungerer*, ebenda **23**, 353 [1932]. — **(9)** *O. Lemmermann* u. *Fresenius*, Fühl. Landwirtsch. Z. **61**, 240, 274 [1912]. — **(10)** *P. Vageler* u. *F. Alten*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **21**, 330 [1931]. — **(11)** *H. Janert*, ebenda **34**, 100 [1934]. — **(12)** a) *E. Ungerer*, Kolloid-Z. **48**, 237 [1929]; b) *E. Ungerer*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **27**, 68 [1932]. — **(13)** *D. Prjanischnikow*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **30**, 38, 83 [1930], Abt. A **33**, 100 [1933]. — **(14)** *H. Kappen*, Die Bodenazidität, Berlin 1929. — **(15)** a) *K. Nehring* u. *A. Keller*, *Kolloid*-Beih. **37**, 293 [1933]; b) *K. Nehring* u. *H. Möbius*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **37**, im Druck.

Die Stickstoffwirkung der Leguminosengründüngung*).

Von Prof. Dr. EILH. ALFRED MITSCHERLICH.

Eins der schwierigsten Probleme in unserer Landwirtschaft ist die Versorgung unserer Kulturpflanzen mit den für Höchsterträge ausreichend hohen Stickstoffmengen. Nach dem Wirkungsgesetze der Wachstumsfaktoren ist nämlich einmal der Wirkungswert des Stickstoffs äußerst gering, so daß man nur mit recht großen Stickstoffgaben den Höchstertrag erreichen kann, andererseits ist es aber nicht möglich, derartig hohe Gaben in Form unserer künstlichen Düngemittel den Pflanzen auf einmal zu geben, ohne daß wir Ertragsdepressionen durch Lagerfrucht oder plasmolytische Erscheinungen u. a. m erhalten! Beide Tatsachen führen nun notwendig dazu, daß zunächst fast ein jeder Boden an Stickstoff Mangel leidet, bzw. auf eine Stickstoffdüngung reagieren muß, und daß wir ihm doch nie derartig große Mengen an Stickstoff zuführen können, wie das zur Erzielung der mit Stickstoff erreichbaren Höchsterträge notwendig wäre. — Nur ein Weg ist für die Zukunft gangbar, um das uns vorschwebende Ziel trotzdem zu erreichen: Wir müssen größere Stickstoffgaben in organischer Form verabfolgen, so daß diese nicht gleich gelöst und ausgewaschen werden können, sondern daß sie erst allmählich durch Bodenbakterien mineralisiert werden, und so den Pflanzen in der erforderlichen Weise zur Verfügung stehen. Um dieses Endziel zu erreichen, müssen wir aber endlich auch den Mineralisationsprozeß im Boden in die Hand bekommen und in zweckmäßiger Weise lenken!

Wir haben zunächst zwei wirtschaftseigene organische Stickstoffdüngemittel, den Stalldünger und den Gründünger. In beiden führen wir dem Boden nicht nur organische Massen zu, um die Tätigkeit und die Lockerheit, den Wassergehalt des Bodens u. a. m. zu fördern, sondern auch den Stickstoff in organischer Bindung, insonderheit, wenn wir als Gründüngungspflanzen Leguminosen verwenden. Doch schon bei diesen beiden wirtschaftseigenen Düngemitteln besteht ein grundlegender Unterschied: Während nämlich der Abbau des Stallmistes im Boden langsam verläuft und dadurch eine nachhaltige Wirkung hat, geht die Zersetzung der Gründüngung außerordentlich rasch vor sich, so daß der Leguminosenstickstoff schnell mineralisiert

*) Vgl. Landwirtsch. Jb. 81. Band (1935), S. 623—654.

und damit einer Auswaschungsgefahr ausgesetzt wird. Das wird nun insonderheit in allen den Gegenden eintreten, in denen im Herbst und im Frühjahr größere Niederschlagsmengen fallen, während in trockenen Gegenden die im Herbst untergebrachte Gründüngung den Pflanzen noch erhebliche Stickstoffmengen zur Verfügung stellen wird[1]).

Es ist bekannt, und auch wir konnten das auf unserem Versuchsfelde pflanzenphysiologisch feststellen, daß die Ertragssteigerung infolge der angesammelten Stickstoffmengen angenähert die gleiche ist, wenn man entweder zum Herbst die ganze Grünpflanzenmasse als Gründünger unterpflügt, oder wenn man die oberirdische Substanz erntet, so Lupinen und Bohnen z. B. reif macht, und nur die Stoppeln in den Boden einbringt! — Der Grund hierfür muß in der schnell eintretenden Mineralisierung der grünen Masse und in der Auswaschung des Stickstoffs bei hohen Niederschlägen zu suchen sein. Aus diesem Grunde ist es in unserem Klima unbedingt richtig, die grüne Masse zunächst zu verfüttern, bzw. süße Lupinen oder Ackerbohnen reif werden zu lassen, die Körner zu ernten und als Kraftfutter zu verwenden, und alsdann nur die Stoppeln umzudrehen. Man wird damit größere Mengen an Eiweiß produzieren und doch dem Boden angenähert die gleichen Stickstoffmengen für das nächste Jahr zur Verfügung stellen, zumal ja auch ein Teil des Kraftfutters wieder noch als Stalldünger dem Boden zukommt, und hier einer langsameren Mineralisierung unterliegt!

Ackerbaulich kommt es nun darauf an, speziell die Maßnahmen zu treffen, durch die wir einmal den Pflanzen größere Stickstoffmengen in organischer Form bereitzustellen vermögen, dann aber auch diejenigen Maßnahmen dabei zu ergreifen, welche einer frühzeitigen Mineralisation und damit einer Auswaschung entgegenarbeiten!

Darum stellen wir jetzt Versuche an, um den Unterschied zwischen der Unterbringung der Gründüngungsmassen im Herbst gegenüber der im Frühjahr festzustellen, und um den Einfluß auf die Mineralisierung des Stickstoffs und auf den Pflanzenertrag dabei zu studieren. Des weiteren könnte man aber auch daran denken, die Mineralisation des Stickstoffs durch zusätzliche Strohgaben im Herbst, also durch eine Eiweißsynthese, zu kompensieren. Diese Fragen, die uns hier beschäftigen, sind aber heute noch nicht

---

[1]) *Rheinwald*, Mitt. d. D. L. G., 48, 1007 [1933].

spruchreif; wir sind hier vielmehr zunächst noch mit Vorarbeiten beschäftigt, da wir die Höhe der zusätzlichen Strohgaben sehr sorgfältig abtasten müssen! — Denn durch zu hohe Gaben kann wiederum der nachfolgenden Frucht infolge einer zu weiten Stickstoff-Festlegung mehr Schaden zugefügt werden, als durch eine mehr oder weniger starke Auswaschung der im Herbst gebildeten Nitrate entsteht. Unser Ziel in diesen Fragen geht also dahin, dem Gründünger seine „hitzige Wirkung" zu nehmen und ihn dem Stalldünger ähnlicher zu machen, zumal wir auch damit eine stärkere Humusanreicherung erzielen. — Im Prinzip kann man das auch dadurch erreichen, daß man die Gründüngungspflanzen mehr verholzen läßt; aber bei der Stoppel- und Untersaat, die bekanntlich zur Erzielung der Gründüngungsmassen meist angewendet wird, wird die Entwickelung der Leguminosen meist noch nicht soweit vorgeschritten sein.

Neben unseren seit Jahren laufenden Feldversuchen haben wir die Wirkung des Gründüngungsstickstoffs auch in Gefäßversuchen untersucht. Wir haben in diesem Falle die Möglichkeit, die einzelnen Faktoren, z. B. die Wasserversorgung, in ganz

Tabelle 1. (Versuchspflanze: Hafer.)

		Leichter Boden, p_H 5,8. Boden A		Schwerer Boden, p_H 4,6. Boden B	
Grüne Masse je Gefäß in g	N in der organ. Düngung mg	Volldüngung ohne N	Volldüngung	Volldüngung ohne N	Volldüngung
		Serradella als Gründüngung			
0	—	5,7 ± 0,2	69,1 ± 2,1	8,9 ± 0,2	63,4 ± 1,9
25	117	11,2 ± 0,3	72,6 ± 1,7	13,0 ± 0,2	67,4 ± 0,7
50	233	17,1 ± 0,4	75,9 ± 1,0	18,8 ± 0,2	70,9 ± 0,8
100	467	27,8 ± 0,8	80,0 ± 1,2	27,8 ± 1,1	75,9 ± 0,5
		Lupinen als Gründüngung			
0	—	5,7 ± 0,2	69,1 ± 2,1	8,9 ± 0,2	63,4 ± 1,9
25	140	14,2 ± 0,6	72,9 ± 3,9	16,5 ± 0,2	65,7 ± 1,0
50	280	25,2 ± 1,2	75,8 ± 3,1	23,2 ± 0,7	69,4 ± 1,5
100	560	43,5 ± 0,8	79,8 ± 1,2	38,2 ± 0,9	75,8 ± 1,3
		Wickengemenge als Gründüngung			
0	—	5,7 ± 0,2	69,1 ± 2,1	8,9 ± 0,2	63,4 ± 1,9
25	120	12,8 ± 0,07	75,3 ± 1,4	13,7 ± 0,6	69,2 ± 1,2
50	240	19,1 ± 0,5	73,4 ± 0,9	19,7 ± 0,6	67,1 ± 0,5
100	480	33,6 ± 0,3	79,8 ± 1,6	31,8 ± 2,1	72,3 ± 0,2

bestimmter Weise zu regulieren. Durchgeführt wurden diese Versuche in Boden-Sand-Gemischen. Wir düngten die Gefäße im Herbst mit steigenden Gaben grüner Masse ab, versahen sie dann im Frühjahre mit den erforderlichen Mengen anorganischer Düngemittel und säten sie darauf mit Hafer ein. Wir haben derartige Versuche mit Serradella, mit Lupinen und mit einem Wickengemenge, das aus Erbsen, Bohnen, Wicken und Hafer bestand, durchgeführt, und dabei zwei in ihrer Reaktion ver-

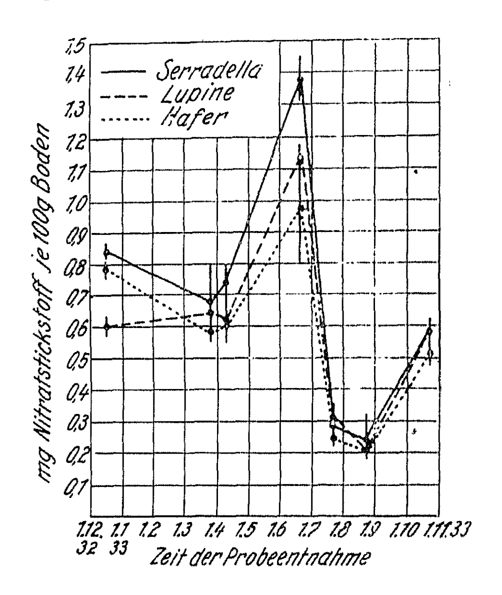


Abbildung 1.

schiedene Bodenarten herangezogen. Die erzielten Erträge sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Steigerung der Erträge infolge der Gründüngung ist in jedem Falle beträchtlich und unter Berücksichtigung des dreifachen mittleren Fehlers durchaus gesichert!

Die Ermittelung der Salpetermengen ergab dabei eine z. T. recht weitgehende Mineralisierung des Gründüngungsstickstoffes, die bei der Lupine etwa 50% und bei der am langsamsten verlaufenden Zersetzung der grünen Masse bei Serradella immerhin noch 30% ausmachte. Auch beim Feldversuch konnten wir die langsamere Mineralisierung der Serradella gegenüber der

Lupinengründüngung ermitteln, wie aus dem Bilde 1 hervorgeht.

Nur bei derSerradella konnten wir demnach einen gesicherten Anstieg der Salpetermengen im Laufe der folgenden Vegetationszeit feststellen.

Die durch die steigenden Gaben an grüner Masse gebildeten Nitratmengen beim Gefäßversuch ersieht man aus der folgenden Zusammenstellung:

Tabelle 2.

Insgesamt standen zur Zeit der Saat den Pflanzen folgende Mengen an Ammoniak- und Nitratstickstoff zur Verfügung
mg N je Gefäß

Grüne Masse je Gefäß	Serradella		Lupinen		Wickengemenge	
	Boden A	Boden B	Boden A	Boden B	Boden A	Boden B
0	50 ± 1,2	76 ± 1,2	50 ± 1,2	76 ± 1,2	50 ± 1,2	76 ± 1,2
25	98 ± 1,8	104 ± 0,6	109 ± 1,8	155 ± 6,0	109 ± 0,2	113 ± 0,4
50	126 ± 1,2	160 ± 0,6	202 ± 0,4	196 ± 1,8	184 ± 1,2	181 ± 1,8
100	217 ± 0,6	228 ± 0,6	340 ± 3,0	347 ± 9,0	316 ± 2,4	272 ± 3,0

Die Haferpflanzen wurden nach ihrer Ernte auf ihren Gehalt an Stickstoff untersucht. Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 3. In den oberirdischen Teilen der Haferpflanzen wurden folgende Stickstoffmengen in mg je Gefäß ermittelt:

Grüne Masse je Gefäß in g	N in der Düngung	Boden A	Boden B
	Serradella als Gründüngung		
0	—	46 ± 1,2	65 ± 1,4
25	117	77 ± 1,7	95 ± 1,4
50	233	121 ± 2,8	135 ± 1,4
100	467	203 ± 5,9	214 ± 8,3
	Lupine als Gründüngung		
0	—	46 ± 1,2	65 ± 1,4
25	140	104 ± 4,4	119 ± 1,5
50	280	174 ± 8,4	170 ± 5,0
100	560	322 ± 6,1	306 ± 7,0
	Wickengemenge als Gründüngung		
0	—	46 ± 1,2	65 ± 1,4
25	120	77 ± 0,5	108 ± 4,8
50	240	120 ± 3,0	150 ± 4,5
100	480	235 ± 2,2	254 ± 16,8

Die Erträge wurden nach dem Wirkungsgesetze der Wachstumsfaktoren verrechnet. Aus dem Ertrage ohne anorganischen Stickstoff und dem mit einer Volldüngung erzielten Ertrage wurde unter Anwendung des Wirkungsfaktors für Stickstoff = 0,122 dz/ha, den wir bei allen unseren Versuchen anwenden konnten, der Höchstertrag „A" bestimmt, und die Menge des „pflanzenphysiologisch wirksamen Stickstoffs = „b" berechnet.

Unter dem Einfluß der steigenden Gaben an grüner Masse stieg der Höchstertrag durch die Begünstigung anderer Wachstumsfaktoren, wie das zu erwarten stand. Die „b"-Werte, welche wir ermitteln konnten, sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Wie zu erwarten war, steigen sie mit steigenden Gaben an grüner Masse.

Tabelle 4. „b" in mg je Gefäß. Gründüngungsversuche.
Versuchspflanze: Hafer.

Grüne Masse je Gefäß	Serradella		Lupinen		Wickengemenge	
	Boden A	Boden B	Boden A	Boden B	Boden A	Boden B
0	59 ± 2,8	105 ± 4,0	59 ± 2,8	105 ± 4,0	59 ± 2,8	105 ± 4,0
25	117 ± 4,7	151 ± 3,2	152 ± 12,0	206 ± 4,8	131 ± 1,6	155 ± 8,5
50	181 ± 5,7	220 ± 4,2	293 ± 24,0	297 ± 14,9	215 ± 7,6	250 ± 9,9
100	311 ± 13,4	334 ± 16,5	593 ± 24,7	533 ± 24,8	406 ± 13,2	433 ± 42,0

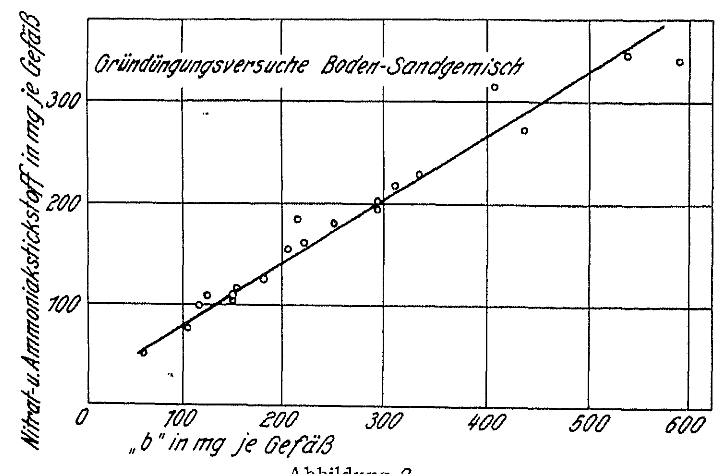


Abbildung 2.
Physiologisch wirksamer Stickstoff „b" in mg je Gefäß.

Naheliegend war es nun, diese Ergebnisse mit den Salpeter- und Ammoniakstickstoffmengen, welche im Boden auf chemischem Wege ermittelt wurden, in Beziehung zu setzen. Dabei haben wir eine für das Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren wichtige Beziehung zwischen den chemisch und den pflanzenphysiologisch ermittelten Werten feststellen können: Innerhalb einer gewissen Grenze fanden wir eine proportionale Abhängigkeit, die man aus dem geradlinigen Verlauf in der vorstehenden Abb. 2 ersehen kann.

Dieselbe geradlinige Beziehung ergibt sich auch beim Vergleich der physiologisch wirksamen Stickstoffmengen „b" und den aufgenommenen Stickstoffmengen, die wir in den oberirdischen Massen unserer Haferpflanzen durch Analysen ermitteln konnten. (Abb. 3.)

Die gleichen Beziehungen konnten wir auch bei einer größeren Anzahl von Versuchsreihen feststellen, in denen der Stickstoff in Form von verschiedenen Düngemitteln und Salzen verabfolgt war. Auch in diesem Falle ergibt sich deutliche Proportionalität zwischen den aufgenommenen und den physiologisch wirksamen Stickstoffmengen „b". (Abb. 4.)

Für das Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren liegt der Wert dieser Untersuchungen darin, daß wir zum ersten Male

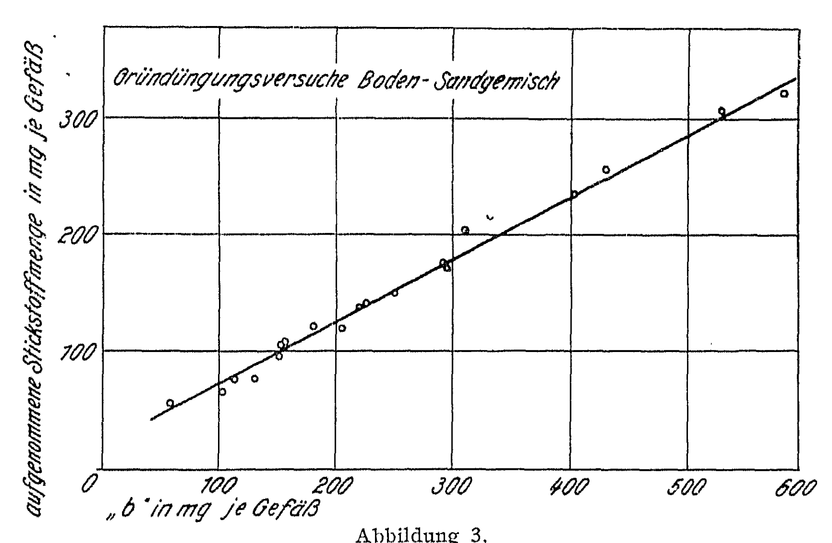


Abbildung 3.
Physiologisch wirksame Stickstoffmenge „b" in mg je Gefäß.

den mathematisch berechneten „b"-Werten chemisch faßbare Mengen gegenüberstellen konnten.

Auch eine große Reihe von Feldversuchen haben wir zur Erforschung der Stickstoffwirkung der Gründüngung angestellt und auch bei diesen die Stickstoffumsetzungen durch Bestimmung des Nitrat- und Ammoniakstickstoffs chemisch verfolgt. Auch hierbei konnte bei Berücksichtigung des bei Feldversuchen größeren Fehlers eine ähnliche Beziehung zwischen beiden Größen gefunden werden, wie sich das aus der Abbildung 5 ersehen läßt.

Um die unter klimatischen Bedingungen stark schwankende Stickstoffwirkung einer Gründüngung in Feldversuchen zu zeigen, seien die Erträge zweier Versuche mitgeteilt, die in den Jahren 1931/32 und 1933/34 von uns ausgeführt wurden. Der Herbst im Jahre 1931 war recht naß; vom September bis November einschließlich fielen 300 mm Niederschläge, wogegen der Herbst 1933 wesentlich trockener war. Dazu kam, daß sich das Vegetationsjahr 1934 durch einen recht trockenen und warmen Frühling auszeichnete.

Diese Feldversuche wurden derart ausgeführt, daß auf Landstreifen, die im Vorjahre verschiedene Vorfrüchte, so

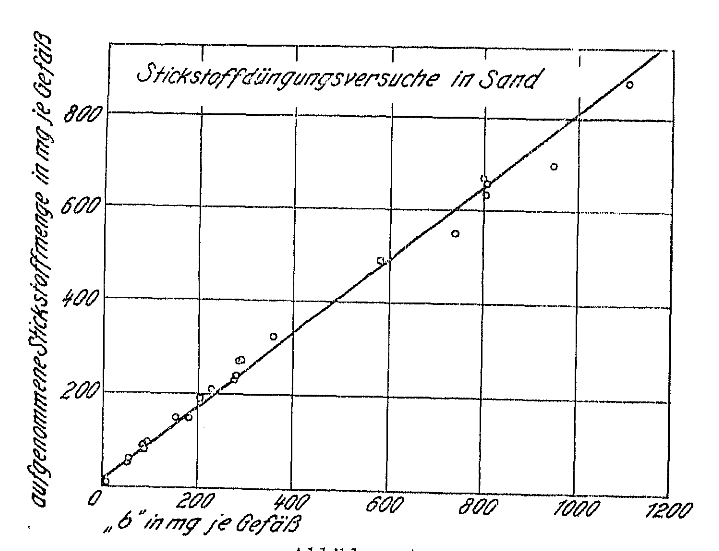


Abbildung 4.
Physiologisch wirksame Stickstoffmenge „b" in mg je Gefäß.

Gramineen bzw. Leguminosen getragen hatten, Teilstücke mit steigenden Gaben an schwefelsaurem Ammoniak abgedüngt wurden. Als Versuchspflanze diente in beiden Jahren die Kartoffel. Die Erträge waren die folgenden:

Tabelle 5. Gründüngungsversuche 1932.

Schwefelsaures Ammoniak in dz/ha in Höhe von				
0	1	2	4	6
Vorfrucht: Gerste				
219 ± 8	235 ± 6	246 ± 6	269 ± 7	290 ± 6
Vorfrucht: Lupinen, im Herbst untergepflügt				
246 ± 6	263 ± 4	268 ± 4	279 ± 6	290 ± 5
Vorfrucht: Lupinen, reif geerntet				
246 ± 6	267 ± 2	275 ± 4	284 ± 3	295 ± 4

Tabelle 6. Gründüngungsversuche 1934.

Schwefelsaures Ammoniak in dz/ha in Höhe von				
0	1	2	4	6
Vorfrucht: Serradella, grün geerntet				
278 ± 4	285 ± 3	290 ± 3	311 ± 4	312 ± 3
Vorfrucht: Serradella, im Herbst untergepflügt				
320 ± 3	335 ± 3	336 ± 4	334 ± 3	330 ± 3
Vorfrucht: Gerste				
263 ± 6	289 ± 7	299 ± 6	317 ± 8	324 ± 7
Vorfrucht: Lupinen, reif geerntet				
316 ± 3	333 ± 4	332 ± 3	337 ± 4	332 ± 4
Vorfrucht: Lupinen, im Herbst untergepflügt				
304 ± 4	320 ± 4	315 ± 5	309 ± 5	325 ± 5

Der Unterschied in den Ergebnissen der beiden Jahre liegt darin, daß unter der Einwirkung des nassen Jahres infolge der Gründüngung geringere Ertragssteigerungen erzielt wurden als unter der Einwirkung des trockenen und warmen Jahres 1934. Grob skizziert ergibt sich das Bild, daß im nassen Jahre 1932 die Stickstoffwirkung der Gründüngung 2 dz/ha an schwefelsaurem Ammoniak entsprach, während sie in dem trockenen Jahre 1934 annähernd 4—6 dz/ha davon ausmachte. Einerseits war natürlich im letzteren Jahre die Stickstoffauswaschung eine geringere, dann aber konnte auch infolge der größeren

Wärme die Bakterientätigkeit eine regere gewesen sein, so daß mehr Salpeter gebildet wurde. Wir sehen ferner, daß im Jahre 1932 nach den reif geernteten Lupinen die Kartoffelerträge ebenso hohe waren wie nach dem Einbringen der ganzen Lupinengrünmasse, was auf eine Auswaschung des gebildeten Nitratstickstoffs in dem nassen Jahre schließen ließ. Das gleiche ersehen wir aber bei den Lupinen auch noch in dem trockenen Jahre 1934, während hier die im Herbst untergepflügte Serradella, welche ja im Boden langsamer mineralisiert wurde, eine wesentlich höhere Ertragssteigerung bedingte als die untergebrachten Serradellastoppeln nach Aberntung der Grünmasse.

Wenn nun auch durch die Gründüngung der Boden mit organischen Stoffen angereichert wird, die Humus bilden, so ist dabei doch stets zu berücksichtigen, daß die Gründüngungspflanzen selbst dem Boden während ihres Wachstums viel Wasser entziehen, und daß der Vorteil der Humusanreicherung des Bodens nur dann in Erscheinung treten kann, wenn im darauffolgenden Winter genügende Niederschläge fallen, um den Boden wieder mit Wasser zu sättigen. Dieses Problem soll uns hier aber nicht mehr beschäftigen.

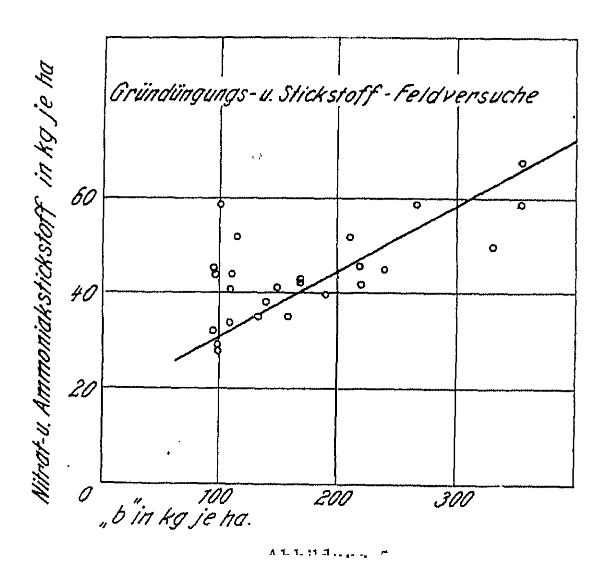


Abbildung [illegible]

Physiologisch wirksame [illegible] „b" in kg je ha.

Über die Giftigkeit des Duwocks

(Equisetum palustre).

Von Prof. Dr. W. WÖHLBIER und H. VON FREYBERG.

Für die Gewinnung eines guten und eiweißreichen Heues von unseren Wiesen ist eine sachgemäße Zusammensetzung des Pflanzenbestandes grundlegend. Nur wenn solche Pflanzen auf den Wiesen zu finden sind, welche in ihrem Futterwert als gut angesprochen werden können, und nur wenn minderwertige oder gar schädliche Unkräuter fehlen, ist der Bauer in der Lage, von seinen Wiesen ein Heu zu gewinnen, das als hochwertiges Futter die Grundlage der Milchviehfütterung bildet. Bei stärkerem Vorhandensein wertloser Pflanzen oder bei Anwesenheit giftiger Wiesenunkräuter kann ein gutes Heu natürlich nicht gewonnen werden. Wie wichtig aber eine ausreichende Versorgung unserer Milchviehbestände mit gutem wirtschaftseigenen Rauhfutter, also gutem Wiesenheu, ist, dürfte hinreichend bekannt sein. Die Gewinnung größerer Eiweißmengen auf unseren Futterflächen setzt aber das Vorhandensein brauchbarer Maßnahmen für die Bekämpfung der Wiesenunkräuter voraus. Es nützt nämlich nichts, wenn die verschiedensten Maßnahmen ergriffen werden, um ein eiweißreiches und somit wertvolles Wiesenheu zu gewinnen, aber die natürlichen Vorbedingungen für den Erfolg dieser Maßnahmen nicht gegeben sind. Hierher ist in erster Linie eines der lästigen Wiesenunkräuter, nämlich der Duwock oder Sumpfschachtelhalm (Equisetum palustre) zu rechnen. Schon seit langen Jahren ist man bestrebt, Bekämpfungsmaßnahmen auszuarbeiten, da man festgestellt hat, daß die Verfütterung duwockhaltigen Grases oder Heues sich für das Milchvieh sehr nachteilig auswirkt. Schon bei der Verfütterung kleinerer Mengen Duwocks mit dem Heu läßt die Milchleistung deutlich nach, und bei großen Mengen wird, abgesehen davon, daß die Futteraufnahme geringer wird, die Beschaffenheit der Milch eine vollkommen unnormale. In der praktischen Landwirtschaft ist man deshalb gezwungen, derartiges Futter nicht mehr an milchgebende Tiere zu verabreichen, sondern man verfüttert es in erster Linie an Pferde. Dabei darf man hieraus aber nicht den Schluß ziehen, daß der Duwock dem Stoffwechsel des Pferdes nicht abträglich sei. Vielmehr wird der Stoffwechsel der Pferde ebenfalls nachteilig beeinflußt, was besonders dann hervortritt, wenn der Duwock in großen Mengen auftritt. Kleinere Mengen dagegen rufen äußerlich sichtbare Störungen bei Pferden nicht hervor.

Wie groß die Bedeutung des Duwocks ist, läßt sich zahlenmäßig vielleicht kaum festlegen. Mit Sicherheit läßt sich aber sagen, daß in ganz Norddeutschland der Duwock außerordentlich stark verbreitet ist. Es dürfte nicht zu hoch gegriffen sein, wenn man sagt, daß 50 % aller Wiesen mit Duwock besetzt sind. Allerdings ist dieser Besatz stellenweise gering, an anderen Stellen dagegen wieder sehr hoch. Wiesen, die 30 % und mehr Duwock in ihrer Pflanzenmasse enthalten, kommen vor; ihr Ertrag ist praktisch als Futter wertlos. Im letztgenannten Falle wird man selbstverständlich versuchen müssen, Maßnahmen zur vollständigen Ausrottung dieses Unkrautes durchzuführen, die in erster Linie auf ackerbautechnischem Gebiete liegen und deswegen hier nicht weiter erörtert werden sollen. Für Bestände mit einem geringeren Besatz von Duwock wäre es nun sehr vorteilhaft, eine Methode zu haben, durch die man den schädlichen Einfluß herabmindern oder gar beseitigen könnte. Es liegt durchaus im allgemeinen Interesse und auch im Rahmen der Erzeugungsschlacht, wenn die Wissenschaft ein brauchbares Hilfsmittel der Praxis an die Hand geben könnte.

Um überhaupt in dieser Frage weiterzukommen, welche seit mehreren Jahrzehnten praktisch ziemlich ergebnislos behandelt worden ist, ist es u. E. notwendig, daß diese von Grund aus bearbeitet wird. Wir verstehen darunter, daß überhaupt erst einmal festgestellt wird, was für ein Stoff es ist, der die Schädlichkeit des Duwocks bedingt. Bisher sind wir darüber noch vollkommen im unklaren. Man findet in der Literatur den Namen Equisetin und die Behauptung, daß es ein Alkaloid sei. Wirklich analytische Daten gibt es nicht, denn die Reaktion von Kieselwolframsäure mit diesem sogenannten Equisetin sagt noch lange nicht, daß es sich hier um ein Alkaloid handelt. Die ersten Versuche zur Isolierung dieses Stoffes wurden von *Lohmann* im Jahre 1902 durchgeführt. Er gewann aus Duwock eine konzentrierte braune Flüssigkeit, die den schädlichen Stoff enthielt und auch in Tierexperimenten als stark giftig nachgewiesen werden konnte. Über diese Stufe der Forschung sind wir bisher noch nicht wesentlich hinausgekommen. Wir haben nun bei unseren Untersuchungen zunächst erst einmal begonnen, den Giftstoff des Duwocks zu isolieren. Da es hierüber keinerlei Unterlagen gab und da auch die quantitativen Bestimmungsmethoden für das Equisetin nicht etwa für dasselbe ausgearbeitet waren, sondern einfach von anderen (wahrscheinlich den Lupinenalkaloiden) übernommen waren, so hatte man keine Gewähr, daß man mit

diesen Methoden irgendwie brauchbare Analysenergebnisse erzielen konnte. Wir hatten aus diesem Grunde eine ganze Reihe von Vorarbeiten zu leisten, deren Mühseligkeit nur der richtig ermessen kann, der das Arbeiten auf völlig unbekanntem Gebiet kennt. Als Kriterium für die Anwesenheit des Equisetins benutzten wir zunächst auch die Niederschlagsbildung mit Kieselwolframsäure. Wir studierten nun, mit welchen Lösungsmitteln am schnellsten und quantitativsten das Equisetin aus der Droge ausgezogen werden konnte. Es stellte sich dabei heraus, daß bei zu starken Eingriffen oder zu hoher Temperatur das Equisetin zerstört wurde oder wenigstens Umlagerungen erfuhr, die eine Reaktion mit Kieselwolframsäure nicht mehr ermöglichte. Nachdem wir uns über diese Fragen einigermaßen klar geworden waren, wurden 17 kg lufttrockenen Duwocks mit Alkohol, dem 2% Eisessig zugesetzt war, bei 50 Grad dekantiert. Der Rückstand wurde abermals mit Alkohol behandelt und die vereinigten Filtrate eingedampft. Die vom Schlamm befreite und mit Äther entfärbte Lösung wurde mit Pottasche alkalisch gemacht und mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Wie empfindlich das Equisetin ist, kann man daran erkennen, daß der Zusatz von Pottasche schon eine geringe Zersetzung bewirkte, was an dem Auftreten von Ammoniak und der abnehmenden Niederschlagsbildung mit Kieselwolframsäure zu erkennen war. Das Entfärben mit Tierkohle glückte schlecht, denn einmal blieben beträchtliche Mengen Equisetins in der Tierkohle zurück, zum andern war die entfärbte Lösung immer noch etwas gelb. Mit dem so gewonnenen konzentrierten Auszug wurden verschiedene Versuche angestellt.

Zuerst wurde ein Equisetinpikrat hergestellt. Dieses wurde mehrere Male umkristallisiert und zeigte einen scharf definierten Schmelzpunkt von 150°.

Eine Fällung der Equisetinlösung mit Goldchlorid ergab gut kristallisierte leuchtend gelbe Niederschläge, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 195°, wobei eine starke Gasentwicklung einsetzte. Das Umkristallisieren des Goldsalzes bietet gewisse Schwierigkeiten und ist uns nicht immer geglückt. Es tritt vielmehr beim Umkristallisieren sehr leicht eine Reduktion zu elementarem Gold ein.

Wir können also sagen, daß es uns erstmalig geglückt ist, das Equisetin in Form von gut kristallisierten Salzen dargestellt zu haben. Dagegen konnte die freie Base nicht kristallisiert

gewonnen werden. Es ergab sich vielmehr eine bräunliche amorphe Substanz. Über die Bruttoformel des Equisetins möchten wir heute uns noch nicht äußern, da die Untersuchungen mit dem Material aus der Ernte des vorigen Jahres noch keine ganz eindeutigen Ergebnisse gezeitigt haben. Die Droge ist bei unseren bisherigen Experimenten aufgebraucht worden, und wir können die diesbezügliche Ernte erst jetzt in Angriff nehmen.

Wie wir festgestellt haben, ist das Equisetin gegen höhere Temperaturen sehr empfindlich. Damit wäre auch chemisch die Tatsache erklärt, daß mit dem Heißgärverfahren ein Gärfutter gewonnen werden kann, das die ursprüngliche Giftigkeit des Duwocks nicht mehr aufweist. Das Heißgärverfahren erscheint aber doch nicht als Ideallösung, weil man nicht die Gewähr hat, daß auch in allen Teilen des Silos die notwendige Temperatur erreicht wird, um das Equisetin unschädlich zu machen.

Die weiteren Aufgaben, die sich auf unseren bisherigen Untersuchungen aufbauen, sind nun folgende: Zunächst ist der Chemismus des Equisetins weiter zu studieren, damit man eine quantitative Analyse festlegen kann, die uns bisher noch fehlt. Erst wenn eine einwandfreie Untersuchungsmethode vorhanden ist, kann überhaupt über die Anwesenheit, die Menge, die Unschädlichmachung in Heu oder Gärfutter weitergearbeitet werden. Danach ist die Frage zu klären, die von *E. Günther* angeschnitten worden ist, ob irgendwelche Reagenzien die Zersetzung des Equisetins beschleunigen. Die von *E. Günther* angegebenen Versuche scheinen uns nicht hinreichend überzeugend, weil er eine Methode zur quantitativen Bestimmung benutzte, welche bestimmt eine Zersetzung des Equisetins bereits bewirkte.

Vor allem ist dann die tierphysiologische Seite zu prüfen. Es muß festgestellt werden, in welcher Konzentration eine schädliche Wirkung bei milchgebenden und nicht-milchgebenden Tieren auftritt.

Erst wenn diese Fragen geklärt sind, werden wir uns ein Bild davon machen können, ob und in welchem Umfange die Entgiftung des Duwocks möglich ist. Der hier vorgezeigte Weg ist u. E. der einzige, der in absehbarer Zeit zu einem sicheren Ziel führen kann. Wenn wir von unseren großen Wiesenflächen, die heute für die Fütterung unserer Milchviehbestände völlig ausscheiden, einen Weg finden, der uns die Gewinnung eines eiweißreichen und wertvollen Futters ermöglicht, dann ist der Zweck unserer Forschungen über das Duwockgift erreicht.

Die Aufgabe der Chemie bei der Silofutterbereitung.

Von Dr. F. SCHEFFER, Harleshausen.

Die Silofutterbereitung hat in Deutschland in dem Augenblick, als die Einfuhr eiweißreicher Kraftfuttermittel eingeschränkt wurde, eine neue Aufgabe erhalten. Während bisher in erster Linie kohlehydratreiche grüne Pflanzen mit geringem bis mittlerem Eiweißgehalt durch Einbringung in Silogruben und Silotürme vor dem Verderben bewahrt wurden, gilt es nunmehr, eiweißreiche Futtermittel einzusäuern und sie in einem brauchbaren Zustande zu erhalten. Die kohlehydratreichen Futtermittel, wie Zuckerrübenblätter und Grünmais, ergeben bei sorgfältiger Einsilierung fast immmer ein gutes Futter. Als man aber dazu überging, eiweißreichere Futtermittel in gleicher Weise zu silieren, traten große Schwierigkeiten auf, die erst heute größtenteils als überwunden betrachtet werden können. Es würde zu weit führen, die einzelnen Silierungsverfahren zu beschreiben. Ich beschränke mich auf das Verfahren, das heute im In- und Ausland fast nur noch Anwendung findet, auf das Kaltgärverfahren des berühmten deutschen, leider so früh verstorbenen Königsberger Forschers *Völtz* (14). Grünes Futter bietet durch seinen Gehalt an Nährstoffen und Feuchtigkeit niederen Organismen eine ausgezeichnete Nahrungsquelle. Insbesondere in Gegenwart von viel Sauerstoff geht die Zersetzung u. U. bis zur vollständigen Auflösung. Das Ziel der Konservierung ist daher, die Zersetzungsvorgänge durch die Bakterien zu verhindern und zugleich die Atmung der grünen Pflanzen möglichst schnell zu unterbinden. Nach dem Verfahren von *Völtz* geschieht dies dadurch, daß frisch geschnittenes grünes Futter in die Silogrube gebracht und sofort festgetreten wird. Der Luft- und damit der Sauerstoffgehalt in den Hohlräumen des Futters werden dadurch vermindert. Die sofort auftretende Kohlensäure nimmt den aeroben Bakterien nach kurzer Zeit die Lebensbedingungen. Allerdings ist dadurch die Tätigkeit der anaeroben Bakterien noch nicht ausgeschaltet. Unter den Bakterien interessieren uns zwei große physiologisch verschiedene Gruppen (1), die, botanisch betrachtet, zu den verschiedensten Lebewesen gehören. Zur ersten Gruppe gehören die Bakterien, deren Stoffwechselprodukte aus organischen Säuren wie Milch- und Essigsäure, also stärkeren organischen Säuren, bestehen.

Die zweite große Gruppe der Bakterien sind die eiweißzersetzenden und damit die Eiweiß vernichtenden Bakterien, deren Stoffwechselprodukte Eiweißabbauprodukte, wie Amide, Amine und schließlich Ammoniak und von alkalischer Reaktion sind. Die erste Gruppe entfaltet bei genügender Ernährung eine starke Tätigkeit, und zwar dann, wenn genügende Mengen leicht zersetzbarer Kohlehydrate, wie z. B. Zucker, vorhanden sind. Die entstehenden Säuren stören die Tätigkeit dieser Bakterien zunächst noch nicht. Erst eine größere Menge an freier Säure, die die Reaktion des Futters auf 4 p_H sinken läßt, bringt die Tätigkeit dieser Bakterien allmählich zum Stillstand.

Die eiweißzersetzenden Bakterien hingegen sind gegen Säure weit empfindlicher. Enthält ein Futter genügende Mengen leicht zersetzbarer Zuckerstoffe, wie z. B. die Zuckerrübenblätter mit den Köpfen, so ist eine Milchsäurebildung und daher die Erhaltung des Futters gesichert. Ein eiweißreiches Futter hingegen bietet den Eiweißzersetzern einen derart günstigen Nährboden, daß innerhalb kurzer Zeit die Zersetzung bis zum reinen Ammoniak möglich ist. Mit der Bildung von Ammoniak und Amiden wird die Reaktion des Futters schwach alkalisch, und die Tätigkeit der Eiweißzersetzer kann sich voll entfalten, auch wenn gleichzeitig Säurebildner tätig sein sollten. Ihre gleichzeitige Tätigkeit kann sogar förderlich sein, indem ihre Stoffwechselprodukte das im Überschuß entstehende und dadurch schädlich wirkende Ammoniak abstumpfen. Diese Zersetzungsvorgänge sind in der Natur ganz allgemein verbreitet und verlaufen entweder nach der einen oder anderen Seite, je nach der Zusammensetzung des Futters. Ein Futter mit einem weiten Kohlehydrat : Eiweißverhältnis oder — wenn ich nur die beiden charakteristischen Komponenten dieser beiden Stoffe einsetze — mit einem weiten C/N-Verhältnis unterstützt die Tätigkeit der Kohlehydrate zersetzenden (der C-Verbindungen zersetzenden) und säurebildenden Bakterien. Ist aber das Verhältnis C/N sehr eng, wie z. B. in Leguminosenfutter, so wird die Tätigkeit der Eiweißzersetzer begünstigt.

Für den Landwirt ist es äußerst wichtig, sich diese Zersetzungsprozesse klar zu machen. Eiweißreiches Futter wird also zu silieren sein, wenn es gelingt, das C/N-Verhältnis des Futters künstlich zu erweitern, oder wenn dem eiweißreichen Futter eine Kohlehydratquelle beigegeben wird, wie es in der Tat durch Beimischung von Zucker mit Erfolg getan worden ist. Aus Zucker

und zuckerähnlichen Stoffen bilden Milchsäurebakterien Milchsäure und Essigsäure. Untersuchungen haben ergeben, daß bis 1—2% freie Säuren im Silofutter gebildet werden. Diese Säuremengen genügen in den meisten Fällen, die Tätigkeit aller Bakterien zum Stillstand zu bringen. Das Gelingen des Gärfutters ist somit von der Tätigkeit der nützlichen Milchsäurekleinlebewesen abhängig. Da öfter, als man annimmt, die richtigen Milchsäurepilze überhaupt oder in ausreichender Menge fehlen, ist nach *Henneberg* zur sicheren Erlangung einer schnellen, genügend starken reinen Milchsäurebildung die Einsaat solcher zu empfehlen. Die Säure ist also das Konservierungsmittel, das die weitere Zersetzung des Futters hindert. Diese Erkenntnis führte dazu, auf die Tätigkeit der säurebildenden Bakterien zu verzichten und von vornherein dem Silofutter so viel Säure beizumischen, daß vom Anfang an die gewünschte Reaktion, die jegliche Tätigkeit der Eiweißzersetzer unmöglich macht, vorhanden ist und damit der volle Nährwert des Futters erhalten bleibt. Der Vorteil einer Säurebeimischung von Anfang an besteht darin, daß in einem eingesäuerten Futter nennenswerte Verluste an organischer Substanz nicht mehr auftreten. Der Säurezusatz hat sich aber nicht allein bei eiweißreichen Futtermitteln, sondern auch bei den gut silierfähigen kohlehydratreichen Futtermitteln, wie Zuckerrübenblätter, als wertvoll erwiesen. So zeigt z. B. Frölich (2), daß eine Zuckerrübenblattsilage, mit Defulösung angesetzt, gegenüber einer Silage ohne Zusatz wesentlich geringere Verluste an organischer Substanz aufwies. Der Unterschied betrug in diesem Falle

Auf 100 kg Markstammkohl	pH nach 6 Wochen	pH nach 12 Wochen	Amid-N + NH_3-N in % des Gesamt-N nach 12 Wochen	NH_3-N in % des Gesamt-N nach 12 Wochen	Biologisch verwertbare N-Substanz nach 6 Wochen	Biologisch verwertbare N-Substanz nach 12 Wochen
1. Ohne Säure	4,0	4,0	16,1	11,9	75,0	64,7
2. + 4 Grammäquival. H_2SO_4	3,9	4,0	9,8	5,2	79,4	73,9
3. + 8 Grammäquival. H_2SO_4	4,0	3,8	9,0	4,4	78,3	74,5
4. + 12 Grammäquival. H_2SO_4	3,5	3,5	6,9	2,9	81,2	79,7
Ausgangsmaterial	—	—	4,9	0,9	—	82,7

rund 18% Trockenmasse, obwohl die Silagen in beiden Fällen gelungen waren. Ein anderer Einsäuerungsversuch mit Markstammkohl von *Nagel* (3) zeigt gleichfalls die günstige Wirkung des sofortigen Säurezusatzes auf die Erhaltung der biologisch wichtigen Eiweißkörper.

Die Bestimmungen der Reaktion und der Milch-, Essig und-Buttersäure nach *Wiegner* (9), kurzum die Bewertung des Futters nach *Stollenwerk* und *Siebold* (10), ergab, daß das Futter in allen Fällen sehr gut gelungen war. Dennoch war ein deutlicher Abbau der Eiweißstoffe bei „ohne Säure" eingetreten, der bei starkem Säurezusatz nur unwesentlich war. Von den anfangs vorhandenen 82,7% biologisch verwertbarer N-Substanzen blieben ohne Säure 64,7%, bei starker Säure dagegen 79,7% erhalten! Je höher die Säuremenge, um so geringer ist der Eiweißverbrauch. Die Versuche zeigen aber weiter, daß die Eiweißzersetzung in der Silage ohne Zusatz, obwohl eine p_H-Zahl von 4 nach sechs Wochen erreicht war, in den folgenden sechs Wochen ihren Fortgang nahm. Auf dem Grünland-Kongreß im letzten Herbst berichtete *Wiegner*, daß auch in seinem Versuche die Nährwertverluste bei sofortigem Säurezusatz sehr gering waren. Die Stärkewertverluste betrugen nach dem A. I. V.-Verfahren 3 bzw. 7%, die Verluste an verdaulichem Reineiweiß zwischen 10 und 15% und damit nur einen kleinen Bruchteil der Verluste, die in den Vergleichssilos ohne Säurezusatz entstanden waren. *Wiegner* sagt wörtlich: „Zum Vergleich sei angeführt, daß bei Heuwerbung auf Gerüsten bei bestem Wetter als geringster Verlust ein einziges Mal 33,2% Stärkewertverlust und 20,8% Verlust an verdaulichem Reineiweiß gefunden wurde. Die Stärkewertverluste bei der A. I. V.-Konservierung waren also 5—10mal kleiner, die Eiweißverluste bis zur Hälfte kleiner als die Verluste bei der besten Heuwerbung auf Gerüsten."

Der Säurezusatz hat keineswegs die Aufgabe, das Futter steril zu machen. Es genügt, wenn das Futter eine Reaktion zwischen 3,5—4 p_H erhält und damit die Eiweißzersetzer gehemmt werden. Damit stoßen wir auf Fragen, die bis heute noch nicht einwandfrei gelöst sind. Wenn wir zunächst die Frage behandeln, welche Säuren zur Einsilierung in Frage kommen, so können wir sie kurz dahin beantworten, daß alle starken und stärkeren N-freien Säuren gleich gut geeignet sind. Die bisher angewandten Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder eine Mischung dieser Säuren. Im Handel werden sie entweder in flüssiger (Defu, A.I.V.-Lösung) oder in

fester Form (Penthesta) gebracht. Für den Landwirt sind weiter der Preis und die Handlichkeit der Säure entscheidend. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß die organischen Säuren tierphysiologisch betrachtet bei weitem den Vorzug verdienen. Leider kommt ihre Anwendung im großen vorläufig nicht in Frage, da ihre Herstellung noch zu teuer ist. Man muß aber berücksichtigen, daß durch Zusatz der anorganischen Säuren die tierphysiologisch so wichtige Alkalität des Futters vernichtet wird, die später durch Beimischung von $CaCO_3$, Calciumacetat, Pottasche, Soda künstlich wiederhergestellt werden muß. Bei Anwendung organischer Säuren erübrigt sich eine derartige Beifütterung völlig. Aus diesem Grunde verdienen die Versuche mit Ameisensäure besondere Beachtung.

Die notwendige Säuremenge richtet sich nach der anzuwendenden Säure und nach dem Futter. Schwer silierfähige Futtermittel benötigen mehr Säure als leicht silierfähige Futtermittel. Zu den schwer silierfähigen Futtermitteln gehören die eiweißreichen Futtermittel wie junges Weidegras, Klee, Luzerne, Wicken usw. Die richtige Bemessung der zu gebenden Säuremenge ist nicht einfach. Die Erfahrung hat gezeigt, daß das Futter gut siliert und die Nährstoffverluste am geringsten sind, wenn die Anfangsreaktion auf möglichst 3,5 p_H gedrückt wird. Ein Zuwenig an Säure ist aber ebenso verkehrt wie ein Zuviel an Säure. Denn ein Zuviel an Säure drückt den Futterwert und macht das Futter minderwertig. Die dem Silofutter zugesetzte Säure reagiert mit den verschiedensten Bestandteilen der Pflanzenzelle. Die Reaktion der Pflanzenzelle beträgt im Durchschnitt 6—7 p_H. Die Träger der Reaktion sind anorganische und organische Verbindungen. Der anorganische Teil besteht aus den Salzen der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und der Phosphorsäure. Die hauptsächlich wirksamen organischen Säuren sind u. a. Apfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure und Oxalsäure. Sie gehören mit wenig Ausnahmen zu den schwachen Säuren und bilden daher mit ihren Salzen ausgezeichnete Puffersubstanzen in der grünen Pflanzenzelle. Die gleichen Eigenschaften besitzen die Phosphate und die verschiedensten Eiweißstoffe und Aufbauprodukte in der Pflanze. Dieses bunte Gemisch von Säuren und Salzen bestimmt die Reaktion des Silofutters und ist zugleich für die Säuremenge ausschlaggebend, die notwendig ist, die Reaktion des Futters auf die gewünschte p_H von 3,5 zu bringen. Je größer die Puffermasse ist, um so mehr Säure ist notwendig. Wie schon hervorgehoben, ist ein

eiweißreiches Futter schwer silierfähig und benötigt, weil es viel Eiweiß enthält, eine größere Menge Säure. Aber nicht allein aus diesem Grunde. Die eiweißreichen Futterpflanzen zeichnen sich weiterhin durch ihre hohe Alkalität aus, d. h. sie besitzen einen großen Überschuß an Basen, der nicht an anorganische Säuren, sondern an schwache organische Säuren gebunden ist. Insbesondere ist der Gehalt an Erdalkalität recht hoch. Es läßt sich sehr leicht zeigen, daß der Säurebedarf eines Futters mit der Höhe der Alkalität steigt, wie es folgende Tabelle zum Ausdruck bringt. Unter Berücksichtigung der P_2O_5-Wirkung und der stärkeren organischen Säuren ergibt sich nach früheren Berechnungen zwischen der Gesamtalkalität verschiedener Futtermittel und ihrer Silierfähigkeit nach *Kuchler* (4) folgende Beziehung:

Beziehung zwischen der Gesamtalkalität und der Silierfähigkeit eines Futters.

	Gesamtalkalität in Grammäquival./100 kg Futter	Silierfähigkeit nach *Kuchler*
Wiesengras	19,6	mittel
Mais, grün	16,1	gut
Luzerne, Anfang der Blüte	26,2	gering
Rotklee	30,3	gering
Inkarnatklee	21,4	gering
Erbsen	26,3	gering
Zuckerrübenblatt mit Köpfen	12,4	gut

Der Säurebedarf wäre nach dieser Übersicht für Rotklee, Luzerne und Erbsen am größten, was mit der Erfahrung sehr gut übereinstimmt. Diese Zahlen sind jedoch Mittelzahlen und stehen keineswegs so fest, daß sie ohne weiteres übertragbar sind. Wollen wir die genaue Säuremenge wissen, die nötig ist, dem Futter eine bestimmte Reaktion zu verleihen, so ist die Kenntnis der Futterzusammensetzung notwendig. Die Futterzusammensetzung schwankt aber sehr, je nach Versuchssorte, Boden, Witterung und Schnittzeit. In trockenen Jahren ist z. B. die Erdalkalität stärker als in feuchten Jahren. Früh geschnittenes Futter besitzt fast immer ein geringere Alkalität als spät geschnittenes Futter, weil die Basenaufnahme an CaO der Aufnahme der übrigen Nährstoffe folgt. Die Bodenart und der Bodentyp wirken gleichfalls stark auf die Zusammen-

setzung des Futters. Die notwendige Säuremenge ist daher ganz verschieden, ob das Futter auf kalkreichen oder kalkarmem Boden, auf Podsolboden oder Schwarzerde gestanden hat. Wie verschieden die Zusammensetzung der Futtermittel sein kann, zeigt uns folgende Tabelle aus einer kürzlich erschienenen Arbeit von *Werner* über die Zusammensetzung der Futtermittel.

Säure-Basen-Gehalt verschiedener Silofrüchte aus verschiedenen Bezirken in Grammäquivalenten je 100 kg Frischfutter. Nach *Werner*, Landw. Versuchsst. **121**, 223.

Schnitt-zeit	Fruchtart	Ort	Gesamt-Alkalität	Erd-Alkalität	Gesamt-Alkalität, entspricht 1 Defulös
18. 7.	gelbe Süßlupine	Mark	11,0	4,2	5,4
27. 7.	gelbe Süßlupine	Niederlausitz	12,6	6,3	6,3
18. 7.	blaue Süßlupine	Mark	23,7	17,6	11,9
22. 7.	blaue Süßlupine	Niederlausitz	29,0	23,4	14,5
27. 7.	blaue Süßlupine	Niederlausitz	24,6	25,0	12,3
19. 8.	Silomais	Rheinhessen	12,3	6,1	6,2
19. 8.	Silomais	Rheinhessen	12,7	7,2	6,4
10. 9.	Silomais	Lippe-Detmold	12,2	0,5	6,1
15. 9.	Silomais	Niederlausitz	17,0	4,5	8,5
19. 9.	Silomais	Neumark	12,8	3,7	6,4
22. 9.	Silomais	Baden	16,5	7,6	8,3
23. 9.	Silomais	Prov. Sachsen	18,7	4,9	9,4
25. 9.	Silomais	Brandenbg.	22,1	5,4	11,1
24. 10.	Grüner Markstammkohl	Lippe-Detmold	27,8	19,1	13,9
16. 11.	Grüner Markstammkohl	Brandenbg.	10,6	7,9	5,3
21. 11.	Grüner Markstammkohl	Pommern	26,5	10,5	13,3
23. 11.	Grüner Markstammkohl	Schleswig-Holstein	19,2	23,8	9,6

Die Säuremenge, welche zur einwandfreien Gärfutterbereitung notwendig ist, muß daher für jedes Futter von Fall zu Fall bestimmt werden. Wohl wird man in der Praxis zunächst mit gewissen Normen auskommen. Eine genaue und sichere Abwägung der erforderlichen Säuremengen ist erst dann möglich, wenn der Bedarf des Futters an Säure bekannt ist. Die Chemie

hat einige Vorschläge unterbreitet, den Säuregehalt des Futters im voraus zu bestimmen. Das Verfahren nach *Virtanen* beruht darauf, daß vor der Einsilierung verschiedene Mengen von 200 g Futter in gehäckseltem Zustand stufenweise mit 2 n-Säure versetzt werden. Nach 24stündigem Stehen wird die p_H-Zahl der einzelnen Versuche ermittelt und daraus die Säuremenge als erforderlich angesehen, die die Reaktion des Futters auf 3,5 p_H gedrückt hat. Andere Vorschläge von *Flieg* (Limburgerhof) behandeln das Futter zuvor mit Kochsalz (auf 1 kg Futter 1 kg Kochsalz) und lassen dann so viel Säure einwirken, bis der Futtersaft eine Reaktion von 3,5 p_H anzeigt. Nach unseren Untersuchungen ist der Säurebedarf, nach der letzten Methode ermittelt, sehr hoch, da der gesamte Zellinhalt in Reaktion tritt. Ob aber eine solche Säuremenge tatsächlich erforderlich ist — sicherlich treten in der Silogrube nicht alle Basen in Reaktion — oder ob es nicht ratsamer ist, eine niedrigere Säuremenge anzuwenden, die praktisch und physiologisch günstiger ist, müssen weitere Versuche erbringen. Nach dem Verfahren von *Virtanen* (6) ergeben sich gleichfalls sehr hohe Säurebedarfszahlen, die um rund 50% über den Säuremengen liegen, die nach der Defuvorschrift oder Penthestavorschrift als erforderlich angesehen werden. Nach der Methode *Flieg* liegen die Säuremengen noch höher. Zweifellos ist es richtig, mit der Säuremenge nicht zu sparen, da sie eine größere Gewähr für die Sicherheit des Gelingens der Silage bietet, vor allem dann, wenn die Silage länger als 6 Monate lagert. Diese erhöhten Säurezusätze haben sich vor allem bei der Einsäuerung der Luzerne als notwendig erwiesen. Ich möchte aber hier einschalten, um nicht mißverstanden zu werden, daß wir die Säurezusätze als zusätzliche Sicherungsmaßnahmen zu betrachten haben, die nichts nützen, wenn nicht die Grundvorschriften zur Gewinnung einer Silage beachtet werden. *Thiemann* (7) hält nach seinem Verfahren die Säurezusätze sogar für nicht notwendig, wenn das Futter abgetrocknet und gehäckselt in die Silogrube gebracht wird. Nachdem es sorgfältig getreten ist, wird nach *Thiemann* die gefüllte Grube mit einem Stahlblechdeckel luftdicht abgeschlossen. Die sich durch Atmung bildende Kohlensäure verbleibt somit in der Silogrube und soll genügen, die Gärungsvorgänge in gewünschte Bahnen zu lenken. Wie hoch die Atmungsverluste und die Nährstoffverluste nach diesem Verfahren im Vergleich zu denen mit Säurezusätzen sind, darüber waren mir keine Unterlagen zugänglich. Ich möchte aber darauf hinweisen,

wie die anfangs erwähnten Versuche *Fröhlichs* und *Nagels* dargetan haben, daß die Atmungsverluste und zugleich die Eiweißverluste der anfangs noch tätigen schädlichen Bakterien noch recht beachtlich sein müssen. Vom tierphysiologischen Standpunkt ist das milchsaure vergorene Futter wertvoller als das mit starker Säure angesetzte Futter, obwohl die durch Gärung entstandenen Verluste nicht unbedeutend sind. Jeder Stoffumsatz bringt Energieverluste mit sich, denn letzten Endes vollführen die Mikroorganismen die Prozesse, um selbst Energie zu gewinnen. Das Futter, das eine Gärung durchgemacht hat, wird daher mit der Zeit an Calorien ärmer. Je stärker die Gärungen sind, um so größer sind auch die Verluste an Calorien. Hinzu kommt noch, daß die entstandene Essigsäure infolge ihrer schweren Verbrennbarkeit im Tierkörper wertvermindernd wirkt. Durch künstliche Säuerung drückt man diese Gärungsverluste ganz wesentlich herab. Gelänge es nun, durch erhöhten Säurezusatz diese Verluste, die doch pro 100 kg Trockensubstanz immerhin 10 kg ausmachen, zu unterbinden, so würde die dazu notwendige Säuremenge selbst keine geldliche Belastung für den Bauern bedeuten, denn der Aufwand für Säure ist durch den Nährstoffgewinn gedeckt.

Mit einer weiteren Erhöhung der Säuremenge würde man schließlich dem Futter eine Reaktion verleihen, die alle Bakterien von Anfang an in ihrer Tätigkeit hemmen und das Futter praktisch steril machen würde. Und mit Recht erhebt sich die Frage: Ist denn eine Gärung notwendig? Es kann heute noch nichts darüber gesagt werden, ob das Silofutter eine Milchsäuregärung durchmachen muß. Die Befürworter dieser Forderung bringen dafür gewichtige Gründe vor, daß durch eine Milchsäuregärung das Futter bekömmlicher wird, daß die Freßlust der Tiere stets gut und das Futter physiologisch unschädlich ist. Von *Virtanen* wiederum wurde selbst bei Zugabe größerer Säuremengen eine Milchsäurebildung noch festgestellt. Die Befürchtung, daß freie anorganische Säure auftritt, besteht zu Unrecht, wenn der Säurebedarf nach *Virtanen* bestimmt wird. Auch hat *Virtanen* (6) nachgewiesen, daß die Vitamine der Silage völlig aktiv waren. Wenn somit sehr vieles für die Anwendung größerer Säuremengen für Silagezwecke spricht, so kann doch die Frage erst in jahrelangen Fütterungsversuchen ihre endgültige Lösung finden. Denn schließlich hilft uns ein chemisch noch so einwandfreies Futter wenig, wenn es vom Tier nicht gern und nicht ohne Schaden genommen wird.

Für den Augenblick ist es aber richtig, dem Bauern ein Verfahren zu empfehlen, das ihm mit 100%iger Sicherheit die Gärfutterbereitung garantiert. Denn die Silofutterbereitung ist für den Bauern nur dann von Wert, wenn er zu jeder Zeit die Gewißheit hat, in der Silogrube über eine einwandfreie Futterreserve zu verfügen. Da wir die Gärungsvorgänge in nicht genügender Weise kontrollieren können, bedeutet m. E. die Nichtanwendung der Säure eine Gefahr für das Gelingen der Silage.

Für den Bauern wäre die Gewinnung der Silage ohne Säurezusatz in vieler Hinsicht das angenehmere Verfahren. Das umständliche Hantieren mit starken Säuren erleichtert der Praxis keineswegs die Silofutterbereitung. Wesentliche Verbesserungen sind bereits durch die Herstellung von Penthesta insofern erzielt, als damit der schwierige Transport der Säureflaschen in Fortfall kommt. Neuerdings wird ein streufähiges Pulver Biosil empfohlen, in welchem etwa 60% H_2SO_4 an Kohle gebunden sind. Auch auf diesem Gebiet liegt noch ein dankenswertes Arbeitsfeld.

Ist das Futter siliert, so entsteht für den Chemiker die Aufgabe, das Futter zu bewerten. Die bisher empfohlenen Verfahren legten als Wertmesser in erster Linie — abgesehen von Geruch und Aussehen — den Gehalt an Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure zugrunde. Die Säuren werden nach dem von *Wiegner* (9) angegebenen Verfahren ermittelt. Ich glaube, wir sind uns darin heute einig, daß diese Bestimmungsweise nicht exakt ist, da sie für die Milchsäure teilweise völlig verkehrte Werte liefert. Das einzige Verfahren, die Milchsäure möglichst genau zu bestimmen, ist die direkte Bestimmung der Gesamtmenge der vorhandenen Milchsäure (16), und aus dieser und der p_H-Zahl läßt sich dann die freie Milchsäure berechnen (11). Tut man das nicht, so erhält man unter Umständen Werte, die 100% und mehr über dem wirklichen Wert der freien Milchsäure liegen. Die Essig- und Buttersäure sind wie üblich nach *Wiegner* zu bestimmen; doch ist es ratsam, die Gesamtsäuren durch Destillation nach Zusatz einer 2 n-H_2SO_4 zu bestimmen und wiederum aus der Gesamtsäure und der p_H-Zahl die freien Säuren zu berechnen. Dieses Gebiet der Säurebestimmung bedarf noch einer genauen Kontrolle und Durcharbeitung. Es ist sicherlich anzunehmen, daß sich auch methodisch noch manches vereinfachen läßt. Die Bestimmung der Milch-, Essig- und Buttersäuren ist für wissenschaftliche Untersuchungen unent-

behrlich, da sie genauen Aufschluß über die stattgefundenen Gärungsvorgänge geben. Die Angaben der Säuren sind aber m. E. nicht so wichtig für die praktische Beurteilung der Silagen. Dazu sind andere Gesichtspunkte in den Vordergrund zu rücken. Der Vergleichsmaßstab ist der Fütterungsversuch, der die Silage danach bewertet, wie das Tier die Silage angenommen und wie die Silagefütterung auf die Tierleistung (Milchergiebigkeit usw.) eingewirkt hat. Wie der Feldversuch oder der Gefäßversuch allein den Wert einer chemischen Nährstoffanalyse erkennen lassen, so muß auch der Fütterungsversuch allein über die Brauchbarkeit einer chemischen Untersuchungsmethode entscheiden.

Für die praktische Beurteilung ist zunächst das Aussehen der Silage wichtig. Die Struktur des Futters soll möglichst fest und erhalten sein. Die Tiere nehmen aufgeweichtes Futter nicht gern. Weiterhin soll der Geruch aromatisch bis angenehm säuerlich sein, entsprechend der von *Stollenwerk* und *Siebold* (10) vorgeschlagenen Bewertung. Von allen chemischen Bestimmungen ist m. E. die einfache Bestimmung der Reaktion praktisch die richtigste. Die einfache Bewertung nach *Gneist* (8) halte ich daher praktisch für durchaus genügend genau.

Bewertung der Silage nach *Gneist*.

p_H 3,6—4,2 sehr gut
p_H 4,2—4,5 gut
p_H 4,5—4,7 ziemlich gut
p_H 4,7—4,9 mittelmäßig
p_H 4,9 und darüber schlecht

Ich stimme daher mit *Gneist* (8) völlig überein, daß die Begutachtung der Silage sich hauptsächlich auf das gemessene p_H stützen soll. Denn an der p_H-Zahl läßt sich letzten Endes auch der Verlauf der Gärungen erkennen. Ein Futter mit einer p_H von 4,2 kann nur gut vergoren sein, denn die Reaktion von 4,2 zeigt an, daß die Buttersäurebildner nicht tätig waren und somit buttersaure Salze nicht vorhanden sein können. Eine p_H-Zahl von 4,9 und darüber deutet immer auf eine schlechte Silage hin.

Die Untersuchung der Silagen war bisher einseitig auf die Bestimmung der Milch-, Essig- und Buttersäure abgestellt. Und noch heute wird auf ihre Bestimmung viel Arbeit verwandt, obwohl jeder von der Fehlerhaftigkeit dieser Bestimmungsweise

überzeugt ist. Gewiß sind die Säuren brauchbare Indicatoren, die den Gärungsverlauf charakterisieren. Sie besagen aber noch nichts Endgültiges über den Wert der vorhandenen Silage. Die Güte einer Silage oder allgemein eines Futtermittels erkennt man an der Nährstoffanalyse, die Aufschluß über die vorhandenen Bestandteile gibt. In der Eiweißsilage interessiert daher in erster Linie der Eiweißabbau, wieviel Eiweiß während der Einsäuerung biologisch minderwertig geworden ist. Die Ermittlung der verschiedensten Eiweißabbaustufen (3) ist zwar sehr kompliziert, und doch gewähren sie erst einen recht guten Einblick in die inneren Umsetzungen und Zersetzungsvorgänge, deren Kenntnis zur Bewertung unerläßlich ist. Zwar wird es nicht immer möglich sein, die verschiedensten N-haltigen Bestandteile der Silage

Beziehung zwischen NH_3-Gehalt und p_H-Zahl in Silagen, alle Werte bezogen auf Frisch-Silage.

p_H	NH_3-N	Ges.-N	Eiweiß-abbau %	Bewertung nach *Stollenwerk-Siebold*
5,4	0,212	0,480	44	13
5,4	0,215	0,440	49	15
5,3	0,100	0,274	37	11
5,3	0,252	0,270	93	12
5,3	0,184	0,370	50	14
5,3	0,192	0,470	41	9
5,1	0,134	0,410	33	11
5,0	0,119	0,420	30	15
5,0	0,167	0,540	31	13
4,9	0,115	0,380	30	15
4,9	0,102	0,450	23	9
4,8	0.092	0,590	16	12
4,8	0,108	0,480	23	12
4,6	0,040	0,395	10	28
4,5	0,052	0,350	15	32
4,4	0,045	0,410	11	30
4,4	0.043	0,416	10	29
4,4	0,042	0,368	11	30
4,3	0,027	—	—	31
4,2	0,051	0,530	10	13 ?
4,2	0,018	—	—	28
4,1	0,011	0,680	2	36
4,0	0,019	0,610	3	34
3,8	0,039	0,370	11	19 ?
3,6	0,042	0,588	7	33
3,6	0,012	0,620	2	37
3,3	0,017	0,592	3	35

einzeln zu ermitteln. Allein die Feststellung, ob nennenswerte Mengen an MgO abspaltbaren N-Verbindungen im Futter vorhanden sind, genügt, den Wert eines Futters zu erkennen. In vorstehender Tabelle soll gezeigt werden, welche engen Beziehungen zwischen dem NH_3-N-Gehalt und der p_H-Zahl und damit der Güte eines Silofutters bestehen.

Es wäre weiter zu wünschen, daß es uns gelänge, die Untersuchung der N-haltigen Stoffe methodisch so zu vereinfachen, daß Massenuntersuchungen der verschiedensten Gruppen möglich wären.

Auch ist daran zu denken, die verschiedenen Eiweißgifte, wie Skatol und Indol, die bei stärkerer Gärung auftreten, zu bestimmen. Sicherlich würde auch deren Bestimmung wesentlich zu einer genauen Charakterisierung der Silage beitragen.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über die Bestimmung des Reineiweißgehaltes in der Silage. Das Reineiweiß wurde bisher am getrockneten Material nach *Barnstein* gefällt und bestimmt. Von Dr. *Dirks*, Halle, ist kürzlich darauf hingewiesen worden, daß die übliche Bestimmung des Reineiweißes für Silagen unrichtige Werte liefert. Die Versuchsanstalt Harleshausen bringt gleichfalls Belege für diese Ansicht in folgenden Zahlen:

N-Gehalt der Silagen in %, bezogen auf die Trockensubstanz.

	Gesamt-N	NH_3-N	Reineiweiß-N nach *Barnstein*
Silage 1	1,450	1,370	0,775
Silage 2	1,360	1,260	0,850
Silage 3	1,120	1,025	0,640
Silage 4	1,120	0,645	1,040

Es scheint, als ob bei der Trocknung der Silage auf 100° unter bestimmten Umständen aus den nicht fällbaren N-Verbindungen schwerer lösliche Verbindungen entstehen, die später bei der Fällung nach *Barnstein* unlöslich bleiben. Es ist daher dringend notwendig, die Methodik der Eiweißbestimmung nach *Barnstein* einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Die Aufgaben, welche der Chemie und insbesondere den verschiedensten Zweigen der Chemie bei der Silofütterung zufallen, sind sehr dankenswert, handelt es sich doch um ein Problem, das für Deutschland in der heutigen Zeit von ganz besonderer Bedeutung ist. Es war nicht möglich, im Rahmen dieses Vortrags

auf die wirtschaftliche Bedeutung der Silofutterbereitung einzugehen. Ich will nur eine Zahl erwähnen, daß der Eiweißbedarf Deutschlands ungefähr 4,5 Millionen t beträgt. Davon wurden bis 1933 3,5 Millionen t in Deutschland erzeugt. Die fehlenden 1 Million t wurde in Form von hochwertigen Kraftfuttermitteln aus dem Ausland eingeführt. Diese Menge hochwertiger Futtermittel hat nunmehr das Inland zu liefern. Viele Wege sind dazu möglich. Einer der aussichtsvollsten und auch heute gangbarsten ist die Gärfuttergewinnung. Eiweißreiches Futter, wie Luzerne, Rotklee, Inkarnatklee, ferner die Mischsaaten von Gerste-Zottelwicke oder Roggen-Zottelwicke, sowie alle Gründüngungsstoppelsaaten und Untersaaten, wie z. B. Landsberger Mischung, können auf den deutschen Äckern in großen Mengen gewonnen werden. Die Schwierigkeit bestand bisher darin, dieses wertvolle Eiweißfutter den landwirtschaftlichen Betrieben möglichst verlustlos und im brauchbaren Zustand zu erhalten. Die Wissenschaft hat im Verein mit der Praxis dieses Problem tatkräftig aufgegriffen und so weit gelöst, daß die Silofutterbereitung heute in jedem Betrieb mit Sicherheit empfohlen werden kann und infolgedessen auch Eingang findet. Die Silofutterbereitung ist ein wundervolles Beispiel dafür, welche Erfolge innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit erzielt werden können, wenn Wissenschaft und Praxis, Chemie und Landwirtschaft eng miteinander zusammenarbeiten.

Schrifttum:

(1) Vgl. *A. Rippel*, Vorlesungen über Bodenmikrobiologie, Verlag J. Springer 1933. — **(2)** *G. Frölich* und *H. Löwe*, Die Futterkonservierung **4**, 107 [1933]. — **(3)** *C. Nagel*, Kühn-Archiv **36**, 263 [1935]. — **(4)** *L. F. Kuchler*, Silo-Fibel, Verlag Datterer & Co., Freising-München. — **(5)** *A. Werner*, Landw. Versuchsanstalt **121**, 223 [1934]. — **(6)** *A. J. Virtanen*, Schweizerische Landw. Monatshefte 1932. — **(7)** *A. Thiemann* und *E. Rehm*, Bau und Beschickung von Grubensilos, Verlag P. Parey, Berlin 1935. — **(8)** *K. Gneist*, Die Tierernährung **4**, 185, 483 [1932]; Landw. Jahrbuch **78**, 102 [1933]. — **(9)** *G. Wiegner*, Anleitung zum quantitativen agrikulturchem. Praktikum. Verlag Bornträger, Berlin. — **(10)** *W. Stollenwerk*, Landw. Jahrbuch **76**, 809 [1932]. — **(11)** *J. Keseling*, ebenda **79**, 783 [1934]. — **(12)** *F. Keiser*, Deutsche Landw. Presse **60**, 619 [1933]. — **(13)** *W. Kirsch* und *H. Hildebrandt*, Die Silofutterbereitung nach dem Kaltgärverfahren. Berlin, P. Parey, 1930. — **(14)** *F. Siebold* und *G. Prahl*, Silofutter, Silobau. Berlin, P. Parey 1934. — **(15)** *G. Wiegner*, Bericht des III. Grünland-Kongresses in der Schweiz 1934, S. 320. — **(16)** *J. Tillmans* und *E. Weill*, Z. Unters. Lebensmittel **57**, 515 [1929].

Zur Frage der Qualitätsprüfungen an landwirtschaftlichen und gärtnerischen Nutzpflanzen.

Von F. GIESECKE, Berlin-Dahlem.

Wenn ich heute ganz kurz zu Ihnen über das Wort „Qualität" unserer Nutzpflanzen und über das Problem der Qualitätsforschung in Deutschland spreche, so bewegen mich zwei Gründe dazu. Der erste Grund liegt darin, daß die Fachgruppe „Landwirtschaftschemie" des Vereins deutscher Chemiker auch im vorigen Jahre eine Reihe von Vorträgen[1]) über dieses Gebiet zur wissenschaftlichen Aussprache stellte. Der zweite Grund ist aber der, Wege aufzuzeichnen für die agrikulturchemische Wissenschaft zur Beantwortung der Frage: „Ist die Düngung unserer Kulturpflanzen schuld daran, daß verschiedene menschliche Krankheiten durch Genuß ‚künstlich' gedüngter Pflanzen häufiger auftreten sollen, als dieses früher der Fall war?" Ganz abgesehen davon, daß die Häufigkeit bestimmter Krankheiten auch auf andere Ursachen, wie z. B. erhebliche Heraufsetzung des menschlichen Durchschnittsalters und damit verbundene stärkere Inanspruchnahme des Gesamtorganismus u. a. m., zurückgeführt werden kann, haben wir bisher noch nicht einen einzigen authentischen Beweis, der solchen Äußerungen als Stütze dienen könnte. Soweit ich weiß, sind die Mediziner noch stark mit der Frage des Erregers des Krebses beschäftigt, aber trotzdem wird vielfach behauptet, daß unsere Düngungsweise schuld an diesem Leiden sowie an vielen anderen Magen- und Darmleiden sei. Ja, es geht so weit, daß nicht nur nervöse Erkrankungen, sondern sogar das häufige Auftreten von Knochenbrüchen auf die Düngung und auf die somit unzweckmäßige Zusammensetzung unserer Nahrungsmittel zurückgeführt werden.

Um solchen bisher unbewiesenen Äußerungen, die im Volke zum Teil erhebliche Verwirrungen anstiften, und die gerade jetzt für den Staat u. U. eine Hemmung der Durchführung der Erzeugungsschlacht bedeuten könnten, Beweiskraft zu geben

---

[1]) *C. Pfaff*, Einfluß der Düngung auf die Weizenqualität; *A. Scheunert*, Vergleichende Untersuchung der physiologischen Wirkungen fortgesetzten Genusses von Nahrungsmitteln, die mit und ohne Handelsdünger gezogen sind; *A. Jacob*, Die Bedeutung der mineralischen Zusammensetzung des Futters für die Tierernährung; *W. Wöhlbier*, Der Stand der Tierernährungslehre in Deutschland. (Vgl. Ergebnisse der Agrikulturchemie, **3**, 87, 99, 114, 136 [1934].)

oder ihnen entgegenzutreten, muß der verantwortungsbewußte Wissenschaftler mit allen Mitteln versuchen, Klarheit gerade in diese Problemstellung zu bringen. Es kann nur in unser aller Interesse liegen, dem deutschen Volke Nahrungsfreiheit zu verschaffen, d. h. also, die Quantität der Ernte zu steigern und gleichzeitig dem Verbraucher gärtnerische und landwirtschaftliche Produkte von bester Qualität zu liefern, um dadurch die Volksgesundheit nicht nur zu erhalten, sondern zu verbessern.

Wie steht es nun mit der Qualitätsforschung im Zusammenhang mit der Düngung? Die landwirtschaftlich-technischen Nebengewerbe waren an der Lösung der Qualitätsfrage unserer Nutzpflanzen schon lange außerordentlich interessiert. Ich denke an die Industrien und Gewerbe der Verarbeitung des Brotgetreides, an die Zuckerindustrie, an das Braugewerbe, an die Weinbereitung usw. Die Forschungsgebiete Züchtungslehre und Pflanzenernährungslehre haben auch regen Anteil an der Entwicklung der Problemstellung und der Lösung dieser Einzelprobleme genommen, die von größter Bedeutung für die Ernährung sind. Und auch heute ist es nicht Sinn und Zweck des Aufrufs der Regierung zum Kampf der Erzeugungsschlacht, nur Quantität zu erzielen. Beide Dinge, Qualität und Quantität, müssen durch Praxis und Wissenschaft entscheidend beeinflußt werden. Die züchterische sowohl als auch die agrikulturchemische Forschung erhalten mit dieser Forderung erneut besonders dringende und bedeutsame Aufgaben durch den neuen Staat zugewiesen. Die Frage der Quantität ist — im großen und ganzen gesehen — zu einem gewissen Abschluß gebracht worden, während die Qualitätserzeugung nur auf Teilgebieten der landwirtschaftlich-chemischen Fachdisziplin Gegenstand der Untersuchung war.

In vielen Zweigen der landwirtschaftlich-chemischen Technologie liegt der Begriff Qualität fest, wie man sich auch über die Ermittlung der Qualität im klaren ist. Hingegen wurde in bezug auf die Entwicklung einer Methodik zur Wertbestimmung vieler anderer menschlicher Nahrungsmittel pflanzlicher Natur in der Wissenschaft bisher nicht die Intensität entwickelt, wie sie anderen Problemen der Agrikulturchemie gewidmet wurde, da die Quantitätsbestimmung im Vordergrund der Forschung stand. Aber es scheint im Hinblick auf die Wichtigkeit der Fragestellung: „Qualität und menschliche Ernährung" in neuester Zeit ein entscheidender Wandel eingetreten zu sein, geben doch die meinem

Vortrag folgenden Vorträge Aufschluß über einige uns sehr interessierende Fragen[2]).

Beim Studium der Literatur fällt immer wieder auf, daß die Frage der Qualität und besonders die der wertbestimmenden Faktoren vielfach nur vom Standpunkt der Züchtungsforschung betrachtet worden ist. Es ist daher gerade um die Richtigkeit oder die Unhaltbarkeit der eingangs erwähnten Behauptungen über die Beeinflussung der Düngung auf die Qualität zu beweisen, für uns Agrikulturchemiker unbedingt notwendig, in diese Fragestellung auch die Düngung mit hineinzunehmen.

Wie sehr gerade die Düngung die Qualität der den landwirtschaftlichen Nebengewerben als „Rohstoffe" dienenden Pflanzenprodukte entscheidend beeinflußt, erhellt schon aus den Stichworten: Zuckerrübe, Speisekartoffel, Braugerste, Weizenmehl[3]) u. a. m.

Auch die Qualität des Leins, und zwar in seiner Eigenschaft als Faser- und Ölpflanze, wird durch die Düngung entscheidend beeinflußt, wie dies neben anderen[4]) auch aus zum Teil veröffentlichten[5]) und zum Teil bisher unveröffentlichten Arbeiten unseres Institutes hervorgeht. Die Feststellung, daß die Qualität des Leinöls durch Einwirkung verschiedener Düngung[5]) beeinflußt wird, erscheint auch von der wirtschaftlichen Seite — auf die es ganz besonders in Deutschland[5a]) ankommt — her gesehen beachtenswert und auch als für andere Ölpflanzen, wie Mohn, Senf, Raps und Rübsen dringlich zu bearbeitende Problemstellung.

In diesem Zusammenhange ist auch der Einfluß der Düngung auf die Quantität des Fettgehalts anderer Ölpflanzen erwähnenswert[6]), so daß weitere Untersuchungen über die Ölqualität bio-

[2]) Vgl. die Vorträge von *K. Schmalfuß und K. Rathsack*.

[3]) Vgl. *A. Jacob*, Untersuchung über den Einfluß der Düngung auf Qualität und Bekömmlichkeit der Nahrungs- und Futtermittel. Angew. Chem. **48**, 246 (1935).

[4]) Vgl. *F. Tobler*, Zur Kenntnis der Wirkung des Kaliums auf den Bau der Bastfasern, Pringsh. Jb. **71**, 26 (1929); *F. Tobler*, Weitere Beobachtungen über die Wirkungen einzelner Stoffe auf den Bau der Bastfasern, ebenda **78**, 295 (1933).

[5]) *K. Schmalfuß* u. *H. Michel*, Über die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Leinöls von der Mineralsalzernährung der Pflanzen, Angew. Botanik **17**, 199 (1935).

[5a]) Nach *E. Storm* (Der Wettbewerb zwischen den Speisefetten, Diss. Landw. Hochschule Berlin 1933, S. 5 u. 27) kommen bisher nur 7% des Speiseölbedarfs aus heimischer Erzeugung.

[6]) *A. Jacob*, Der Einfluß der Kalidüngung auf die chemische Zusammensetzung der Ernteprodukte, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **37**, 9 (1935).

logisch und physiologisch sehr interessante Ergebnisse von höchster wirtschaftlicher Bedeutung ergeben könnten[7]). Hierbei ist besonders auch die Frage des Eiweißes in seiner Beziehung zur Ölmenge und Ölqualität zu studieren.

Ich habe Ihnen diese Beispiele nur angeführt, um Ihnen zu zeigen, daß neben der Züchtung bei der Qualitätsfrage auch noch die Ernährungsweise eine Rolle spielt. Trotzdem ein großer Teil der Bevölkerung an der Frage nach der Düngung und ihrer Wirkung auf die „landwirtschaftlich-gewerblich" verwertbaren Pflanzenprodukte starken Anteil nimmt, so ist dieses Interesse noch ungemein höher bei den gärtnerischen Nutzpflanzen — ich denke besonders an Gemüse.

Die Beurteilung der Qualität der Erzeugnisse des Feldgemüsebaus und der gärtnerischen Nutzpflanzen ist zum Teil viel schwieriger als die Bestimmung vieler Qualitätsmerkmale der vorerwähnten Früchte. Denn außer der berechtigten Forderung nach ausreichendem Nährwert und nach der gesundheitsfördernden Eigenschaft des Gemüses stellt der Verbraucher aber auch solche nach anderen Qualitätsprinzipien, wie Aussehen, Farbe, Festigkeit, Geschmack, Haltbarkeit, Bekömmlichkeit, Verdaulichkeit u. a. m.[8])

Die Beziehungen zwischen Gemüsequalität und Düngung sind bisher kaum wissenschaftlich bearbeitet. Die Literatur[9]) bringt uns in erster Linie Arbeiten, die sich lediglich mit der Zusammensetzung der Gemüsepflanzen oder Teilen derselben beschäftigen — allerdings ohne Berücksichtigung von Herkunft, Standort, Düngung oder Züchtung, aber zum Teil doch schon in

---

[7]) Vgl. *W. Grunow*, Entwicklung und Gestaltung der Weltversorgung mit pflanzlichen Ölrohstoffen. Diss. Landw. Hochschule Berlin 1932, S. 29, 33, 49, 67.

[8]) Zu diesen Ausführungen sei auf die Veröffentlichung von *F. Vogel* und *E. Weber*, Hortikulturchemische Aufgaben im Treibgemüsebau, Gartenbauwissenschaft **6**, 456 [1932] verwiesen.

[9]) *H. W. Dahlen*, Beiträge zur chemischen Kenntnis der Gemüsepflanzen, Landwirtsch. Jb. **3**, 321, 723 [1874]; **4**, 613 [1875]; *R. Pott*, Untersuchungen über die Stoffverteilung in verschiedenen Kulturpflanzen mit besonderer Rücksicht auf ihren Nährwert, Jena 1876; *C. Böhmer*, Untersuchungen einiger Gemüsearten auf ihren Gehalt an Eiweißstoffen und nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen, Landwirtsch. Versuchsstat. **28**, 247 [1883]; *R. Dmochowski*, Inaug.-Diss. Göttingen 1909; *Kochs*, Feststellung des Zuckergehalts des Rhabarbers usw. Bericht der Königl. Gärtnerlehranstalt Dahlem, S. 80 [1913]; *B. Heinze*, Untersuchung über Gurken, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel [1903]; vgl. hierzu *J. König*, Nahrung und Ernährung des Menschen, Berlin 1926, und *O. Kestner* u. *H. W. Knipping*, Die Ernährung des Menschen, Berlin 1928.

der Richtung nach der Feststellung der wertbestimmenden Stoffe, wie Eiweiß, Fett, Zucker, Asche, Rohfaser usw.

Eine Zusammenstellung über die chemische Zusammensetzung der Gemüsearten befindet sich in den Folgen des bekannten Werkes von *J. König* „Die Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel"[10]).

Für den Wissenschaftler und Praktiker ist naturgemäß aber auch die Frage nach der Nährstoffaufnahme und dem Nährstoffbedarf[11]) des Gemüses von Bedeutung, wobei besonders die Unterteilung des Nahrungsverbrauchs nach Jugendbedarf, Lage der Hauptbedarfsperiode und Spitzenbedarf durch *H. Liesegang*[12]) besondere

---

[10]) Bezüglich des Mineralstoffgehalts sei verwiesen auf die bekannten *Wolff*schen Tabellen sowie auf *O. Kestner* u. *H. W. Knipping*, Die Ernährung des Menschen, S. 37 ff., Berlin 1928, ferner auf *D. Schrader*, Über den Mineralstoffgehalt deutscher Futtermittel (Ergebnisse an Kartoffeln, Runkel-, Kohl- und Wasserrüben), Diss. Landw. Hochschule Berlin 1933.

[11]) *F. Vogel* u. *E. Weber*, Gartenbauwissenschaft **6**, 498 [1932] geben eine sehr schöne Literaturübersicht über die Arbeiten der Ernährung des Gemüses; *G. Stamm*, unter Mitwirkung von *Th. Remy* u. *W. Dix*, Der Verlauf der Nahrungsaufnahme und das Düngerbedürfnis auf verschiedenen Bodenarten, Landwirtsch. Jb. **35**, Erg.-Bd. IV, 134 [1906]; *L. Geller*, Über den Nahrungsbedarf und die Nahrungsaufnahme der Mohrrübe, Fühlings Landw. Ztg. **58**, 897 [1909]; *D. Lehn*, Beiträge zur Kultur des Kopfkohls, Arb. D. L. G. **213**, 34 [1912]; *Th. Remy*, Einiges über den Nahrungs- und Düngerbedarf wichtiger Feldgemüsearten, Mittlg. D. L. G., S. 779 [1916]; *F. Heydemann*, Untersuchungen über den Nährstoffbedarf und den Verlauf der Nährstoffaufnahme bei der Tomate, Gartenbauwissenschaft **1**, 100 [1929]; *F. Vogel*, Topfvegetationsversuche über Nährstoffmangel- und Wachstumserscheinungen zu gärtnerischen Kulturpflanzen auf drei verschiedenen Böden, ebenda **2**, 287 [1929]; *H. Liesegang*, Untersuchungen über den Nährstoffverbrauch und den Verlauf der Nährstoffaufnahme verschiedener Gemüsearten, Landwirtsch. Jb. **67**, 663 [1928]; *Th. Remy* u. *F. Weiske*, Über den Nahrungsbedarf und den Verlauf der Nahrungsaufnahme des Spargels, ebenda **63**, 463 [1926]; *F. Weiske*, Beobachtungen über den Einfluß der Bodenreaktion auf die Entwicklung von Gartengewächsen, ebenda **66**, 125 [1927]; *H. Liesegang*, Untersuchungen über den Nährstoffverbrauch und den Verlauf der Nahrungsaufnahme verschiedener Gemüsearten, Gartenbauwissenschaft **2**, 413 [1929]; *P. Wagner*, Untersuchungen über den Nährstoffverbrauch und den Verlauf der Nahrungsaufnahme verschiedener Gemüsearten, ebenda **3**, 237 [1930]; *F. Schulz*, Untersuchungen über den Einfluß der Bodenreaktion auf den Ertrag verschiedener Pflanzenarten, ebenda **3**, 331 [1930]; *H. Liesegang*, Untersuchungen über den Verlauf der Nahrungsaufnahme bei Herbstspinat usw., ebenda **3**, 457 [1930]; *K. Boresch* u. *R. Kreyzi*, Zur Düngung der Küchenzwiebel, Blätter Pflanzenbau **12**, 1 [1934]; *F. Vogel* u. *E. Weber*, Untersuchungen über Umfang und Verlauf der Nährstoffaufnahme, Substanzbildung und Stoffwanderung bei Treibgurken, Gartenb. **6**, 478 [1932].

[12]) *H. Liesegang*, a. a. O. Landwirtsch. Jb., S. 671 und Gartenbauwissenschaft a. a. O. S. 440/441.

Beachtung erheischt, denn einmal könnte sich durch die Kenntnis dieser zeitlich verschiedenen Bedürftigkeit für manche Pflanzen u. U. eine Änderung der Düngetechnik als zweckmäßig erweisen, andererseits können durch diese Feststellungen sicherlich viele physiologische Probleme einer Klärung nahe gebracht werden. Dieses Problem anzufassen, ist besonders interessant, wenn in den Bereich der Untersuchungen neben der Kationen- die Anionenfrage einbezogen wird, denn diese Fragestellung spielt sicherlich ebenfalls durch ihre physiologische Bedeutung eine praktische Rolle hinsichtlich der Ernteerträge[13]) und der Qualität. An die reinphysiologischen Studien, die uns die Grundlage der richtigen Ernährungsweise und zur Ermittlung der Quantität und Qualität geben, sind solche über die Beziehungen zwischen Wasser[14]), Klima, Nährstoffaufnahme, Stoffbildung usw. anzuschließen.

Die Pflanzen sind nun nicht in ihrer Gesamtheit für menschliche Ernährungszwecke verwertbar, sondern nur Teile von ihnen werden der menschlichen Ernährung nutzbar gemacht. Und die bemerkenswerte Arbeit von *M. v. Schleinitz*[15]) gibt uns ein Bild über die Zusammensetzung, über die verwertbaren Pflanzenteile und über die sogenannten Abfallprodukte, die zwar von höchster physiologischer Bedeutung, aber für den Erwerbsgärtner und den Verbraucher nutzlos sind. Die von *M. v. Schleinitz*[16]) durchgeführte Teilung möchte ich der Übersicht halber in ein Schema bringen:

Rohgemüse → geerntet. Anteil → marktfert. Teil → eßbar. Teil → [genießbar. Teil][17])
geerntet. Anteil ↓ Marktabfall
marktfert. Teil ↓ Küchenabfall
eßbar. Teil ↓ (Tafelabfall)[17])
Rohgemüse ↑ ← Ackerabfall

[13]) Vgl. *E. Schneider*, Über den Einfluß der Düngung mit verschiedenen Stickstofformen auf das Wachstum und den Ertrag einiger Gemüsesorten, Gartenbauwissenschaft **6**, 500 [1932], vgl. hierzu *E. Schneider*, Arch. Pflanzenbau **5**, 304 [1931]; **8**, 719 [1932]; *A. Gehring*, Über die Bedeutung der Kalidüngung im Gemüsebau, Ernährg. d. Pflanze **29**, 21 [1933].

[14]) Vgl. *R. Limbach*, Die Bewässerung des Gemüses und ihre Bedeutung für den deutschen Gemüsebau, Diss. Landw. Hochschule Berlin 1931.

[15]) *M. Freiin v. Schleinitz*, Über die Zusammensetzung von Gemüse und Gemüseabfall, Landwirtsch. Jb. **52**, 131 [1919].

[16]) Ebenda S. 132/133.

[17]) Die Einklammerung soll darauf hinweisen, daß diese Unterteilung nicht bei allen Gemüsearten erfolgt. *M. v. Schleinitz* gibt als Beispiele des Tafelabfalls folgende an: Pellkartoffeln, Artischocke und Radieschen.

Die genannte Arbeit beschäftigt sich nun mit der eingehenden analytischen Untersuchung aller dieser Teile in bezug auf den Nährwert und unterteilt den Stickstoffgehalt nach Reineiweiß- und Amidstickstoffgehalt. Leider sind diese Untersuchungen nicht mit solchen Produkten gemacht worden, die eine weitere Auswertung nach der eigentlichen Qualitäts- oder nach der physiologischen Seite hin gestatten. Überhaupt dienen alle vorerwähnten Arbeiten der Forschung der Jetztzeit wohl als willkommene Grundlagen für das weitere Studium, sie können jedoch nicht direkt für die Qualitätsforschung nutzbar gemacht werden, da die Düngungsfrage sowie auch die Herkunfts- und Sortenfrage unberücksichtigt blieben oder aber Qualitätsermittlungen fehlen. Erst neuere Untersuchungen[18]) haben auf dem von *M. v. Schleinitz* beschrittenen Weg auch das Düngungsproblem mit erfaßt.

Die Düngungsfrage des Gemüses steht aber in der Jetztzeit gerade in Kreisen des Verbrauchertums sehr stark im Mittelpunkt mehr oder weniger sachlicher Diskussion. Die Einwirkung der Düngung auf die Qualität ist aber ein bisher so gut wie unerforschtes Problem. Es klafft hier also eine Lücke, die zu schließen eine der ersten Pflichten der Wissenschaftler auf dem Gebiete der Pflanzenernährungslehre, Bodenkunde und Düngetechnik ist.

Wir dürfen dabei aber nicht in den Fehler verfallen, die Qualitätsfrage und die Einwirkung der Düngung lediglich auf Grund der durch Mangeldüngungsversuche erhaltenen Werte festzustellen, wobei vielleicht die Geschmacksprobe als einzige Grundlage zur Beurteilung der Qualität herangezogen wird, sondern wir müssen nach der physiologischen Funktion jedes einzelnen Nährstoffes in dieser Richtung suchen.

Die Wirkungen der Düngersalze auf die Bildung dieses oder jenes Geschmacksstoffes ist von vielen Faktoren abhängig, von denen ich nur die gegenseitige Beeinflussung gewisser Kationen und das gänzlich verschiedene physiologisch wirksame Verhalten der Anionen, z. B. SO_4'' von Cl', erwähnen möchte.

Die Geschmacksprobe wurde bisher häufig als Kriterium für die Qualität[19]) herangezogen, und an sich erscheint es ver-

---

[18]) Vgl. *J. Reinhold* u. Mitarbeiter, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **39**, 198 [1935].

[19]) Vgl. z. B. *A. Jacob*, a. a. O., ebenda **37**, 14 [1935]; *J. Reinhold*, *Kochs*, *M. Schmidt* u. *G. Marschke*, Der Einfluß der Düngung auf Ertrag und Qualität des Kohls, ebenda **39**, 201 [1935]; *J. Reinhold* u. *M. Schmidt*, Kalidüngungsversuche zu Gemüsekulturen, Ernährg. d. Pflanze **29**, 194 [1933].

ständlich, sie hierzu heranzuziehen, doch muß immer wied darauf hingewiesen werden, daß die Geschmacksprobe dur verschiedene Menschen auch häufig ganz verschieden ausfällt[20] und daher als subjektives Bewertungsmerkmal auch nur ga begrenzte Anwendungsmöglichkeit besitzt.

Jeder, der sich an Geschmacksproben beteiligte, wird imm den Eindruck der außerordentlichen Schwierigkeit solcher B urteilung haben.

Auch die Frage, in welcher Form die Kostprobe vorgenomme wird, ist für die Beurteilung von ausschlaggebender Bedeutun Die als Rohkost in einfacher Weise geriebene Probe wird häuf bei vergleichenden Prüfungen ganz anders bewertet, als z. B. d „tafelfertig" zubereitete Kostprobe, wie aus zahlreichen Kos proben, die in unserem Institut durchgeführt wurden, hervorgeh Es treten so große Unterschiede bei der Beurteilung auf, daß d Geschmacksprobe als Bewertungskriterium bei wissenschaftliche Untersuchungen nicht als Auswertungsgrundlage der Qualitäts bestimmung herangezogen werden sollte.

Nicht ohne Einfluß auf die Beurteilung des Geschmacks is auch der Geruch, der ebenfalls nur als subjektives Kriterium z werten ist. Unsere Untersuchungen mit Rettichen, die vo *W. Schuphan* durchgeführt wurden, haben ergeben, da z. B. der Senfölgehalt nicht parallel läuft mit dem Ausfall de Geschmacksprobe durch 20 Personen nach der einfachen Bewer tungsskala: sehr scharf, scharf, mild.

Dieser Befund deutet für die zukünftige Forschung darau hin, daß neben dem Geschmacksstoff auch andere Stoffe, di mildernd oder fördernd auf ihn einwirken, bei der Qualitäts prüfung mit erfaßt werden müssen. — Ich denke an Beziehunge zwischen Geschmacksstoff und Kohlehydraten oder Eiweißstoffen Bei der Geschmacksprüfung kommt es vielleicht auch auf die Zu sammensetzung der Speichelsäfte an, die diesen oder jenen Ge schmacksstoff stärker oder schwächer in seiner Wirkung zur Aus lösung bringen. Auch Wechselwirkungen zwischen geschmack gebenden Stoffen und kolloidchemisch bedingten Zuständer könnten für die Geschmacksempfindung maßgebend sein.

Alles in allem sollte — solange es keine bessere Methodik gibt — bei solchen Nahrungsmitteln, bei denen der Geschmack als qualitätsbezeichnend gilt, zur wissenschaftlichen Beurteilung die Menge an Geschmacksstoffen herangezogen werden, wie dies -

[20]) Vgl. z. B. *Reinhold, Kochs, M. Schmidt* u. *G. Marschke*, a. a. O. S. 210.

um nur ein Beispiel zu geben — auch bei der Pfefferminze gemacht wird[21]).

Eine Reihe weiterer Bewertungsmerkmale spielt in Verbraucherkreisen eine bedeutsame Rolle, z. B. Farbe und Festigkeit. *Reinhold* und *Koch*[22]) haben die die Färbung des Rotkohls bedingenden Anthocyan-Mengen bei verschiedener Düngung studiert und sind dabei zu Ergebnissen gekommen, die Anlaß zu weiteren Arbeiten, auch besonders nach der physiologischen Richtung hin, geben sollten. Besondere Aufmerksamkeit erfordert aber die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung, z. B. der Bildung der Geschmacks- und Farbstoffe zu den Nährwert gebenden Pflanzenstoffen. In diesem Zusammenhang sind noch folgende als Qualitätsmerkmale vom Verbraucher gewertete Erscheinungen, wie z. B. Verfärbung der Kartoffel[23]) und des Selleries[24]), sowie das Bitterwerden der Gurken[25]) einer näheren Untersuchung in chemischer und physiologischer Hinsicht zu erwähnen, wobei besonders auf die Beteiligung der Düngung Rücksicht zu nehmen wäre. Was nun die veränderte Festigkeit der verschiedenen Gemüsearten durch Düngungsmaßnahmen anbelangt, so liegt auch hier vorläufig noch die Schwierigkeit einer exakten Bestimmungsmethode vor.

Wir müssen also in Zukunft dazu übergehen, an die Stelle subjektiver Bewertungsmerkmale besonders in bezug auf den Geschmack, die Farbe und vielleicht auch auf Festigkeit bei solchen Produkten, die vom Verbraucher nach dieser Richtung hin bewertet werden, objektive Bestimmungsmethoden zu wählen.

Neben diesen dem Verbraucher am ehesten in Erscheinung tretenden Merkmalen kommt es naturgemäß auf den Gehalt an Nährstoffen, wie Kohlehydraten, Eiweißstoffen usw. an.

Man wird sich aber nicht wie bisher z. B. bei der Bestimmung des Eiweißes mit der Multiplikation des N-Gehaltes mit 6,25 begnügen dürfen, sondern man wird in Zukunft bei wissenschaftlichen Untersuchungen die höchst wichtige Frage der sog. N-Fraktionen

---

[21]) Vgl. *K. H. Bauer*, Die Erfahrungen mit dem Anbau einheimischer Arzneipflanzen im Sommer 1934 auf Grund der Wertstoffbestimmungen, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **76**, 282 [1935].

[22]) Vgl. a. a. O. S. 206.

[23]) Vgl. *A. Jacob*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde, a. a. O. S. 8 u. 11.

[24]) Vgl. *H. Seidel*, Der Sellerie, eine Studie zur Sorten- und Qualitätsfrage, Gartenbauwissenschaft **2**, 377 [1929].

[25]) Vgl. *F. Vogel*, Vom Bitterwerden der Gurken, Obst- u. Gemüsebau, **80**, 49 [1934].

lösen und auch eine Bestimmung des Reineiweißes sowie des ve daulichen Eiweißes durchführen müssen.

Nach den Untersuchungen über die „biologische Wertigkeit" der Eiweißstoffe kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, d auch diese Frage als Qualitätsmerkmal in den Kreis der Unte suchungen einbezogen werden muß. Die von *Thomas*[27]) angegeb nen Werte für die „biologische Wertigkeit" der Nahrungsmittel[2] unter denen sich neben anderen pflanzlichen Produkten au Blumenkohl, Kartoffeln, Kirschen, Spinat und Erbsen befinde müßten gerade daraufhin untersucht werden, ob die Düngun nicht einen Einfluß auf sie ausübt.

Bezüglich der Ergebnisse der Bestimmungen von stickstof freien Extraktstoffen bei der Ermittlung des Nährwertes komm es ebenfalls darauf an, genau zu wissen, aus welchen Stoffen je einzelnen zusammengesetzt sind, und es bleibt festzustellen, i welcher Weise das Auftreten dieser Einzelstoffe durch die Düngun beeinflußt wird. Da einerseits zu dieser Stoffgruppe in erste Linie die Kohlehydrate zu rechnen sind, so gehören andererseit auch die Farbstoffe, Gerbstoffe, Bitterstoffe u. a. m. hinzu, al Stoffe, die u. U. geradezu als „qualitätsbezeichnend" bzw. al „qualitätsverschlechternd" betrachtet werden müssen. Wenn gleich also der Hauptanteil an der Menge „stickstofffreier Extrakt stoffe" den Kohlehydraten zuzuschreiben sein wird, und die bekanntlich meistens sehr gut ausgenützt werden[29]), so hat di Trennung nach Einzelbestandteilen doch großen Wert in Richt tung der physiologischen Erkenntnisse und der Qualitätsforschung

B. Tollens[30]) hat große Vorarbeiten[31]) bezüglich der Be stimmung der eigentlichen Zucker wie aber auch der Pentosane Hexosane usw. geleistet — was für die Rohfaserbestimmung wertvoll ist —, wobei er natürlich den Erfordernissen seiner

[26]) Vgl. die Literaturzusammenstellung von *H. Schiftan*, Über die biologische Wertigkeit des Futtereiweißes bei wachsenden Schweinen, Diss. Landw. Hochschule Berlin 1932.

[27]) *K. Thomas*, Über die biologische Wertigkeit der N-Substanzen in verschiedenen Nahrungsmitteln, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 219 [1909].

[28]) Es sind hier noch die verdienstvollen Arbeiten der amerikanischen Literatur und besonders diejenigen von *M. Rubner* sowie zahlreiche Ar beiten im Arch. f. Anat. seit 1915 zu erwähnen.

[29]) Vgl. *J. König*, a. a. O. 1926, S. 142.

[30]) Eine Art Sammelreferat über die Untersuchungen aus der Schule *Tollens* ist zu finden im J. Landwirtsch. **51**, 355 [1903].

[31]) Vgl. hierzu auch *E. Mangold*, Sitzungsber. Ges. naturforsch Freunde, S. 348 (21. November 1933).

speziellen organisch-chemischen Forschungen folgend seine Untersuchungen nicht auf die Düngerfrage[32]) ausdehnt. Bei dieser Gelegenheit sei darauf verwiesen, daß während der Untersuchungen der pflanzlichen Produkte Veränderungen auftreten, die das Bild der chemischen Zusammensetzung verändern können[33]).

In diesem Zusammenhange erscheinen Untersuchungen über die Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit[34]) unserer Gemüsearten als notwendig, denn außer Geschmack, Nährwert und Aussehen spielen diese beiden Faktoren eine Rolle. Vom chemischen Blickpunkt her gesehen, haben wir bisher neben der Bestimmung gewisser einzelner Nährstoffgruppen und deren Verdaulichkeit nur die Ermittlung der sog. Rohfaser als Anhaltspunkt für die Menge an schwerer verdaulichen Stoffen.

Mangold[35]) beschäftigt sich eingehend mit der Frage der Verwertung der pflanzlichen Rohfaser beim Menschen und Tier und gibt folgende Definition „Rohfaser ist die biologisch-chemische Bezeichnung für die Gesamtheit aller derjenigen organischen Bestandteile in den pflanzlichen Nahrungs- und Futtermitteln, die bei der chemischen Analyse nicht in die Fraktionen Rohprotein und Rohfett übergehen und auch von den N-freien Extraktstoffen abtrennbar sind." Die Rohfaser besitzt für die menschliche Ernährung in Vergleich mit der tierischen weniger Bedeutung[36]), wenngleich manche der zu dieser Gruppe gehörenden Stoffe die Darmtätigkeit unterstützen. Sieht man sich die außerordentlich zahlreichen Stoffe an, die unter dem Begriff Rohfaser zusammengefaßt werden, so ist im Sinne der Qualitätsforschung eine bessere Erfassung der Einzelstoffe oder doch zum mindesten einzelner biologisch zusammengehöriger Stoffgruppen zu fordern.

---

[32]) Vgl. z. B. *Tollens*, Über die Bestandteile des Blumenkohls, J. Landwirtsch. **58**, 27 [1910]; *B. Tollens*, Über die Kohlehydrate des weißen Pfeffers, ebenda **58**, 229 [1910]; *J. L. Wichers* u. *B. Tollens*, Über die in Spargeln und Spargelwurzeln enthaltenen Bestandteile, ebenda **58**, 101 [1910]; *J. L. Wichers* u. *B. Tollens*, Über die in den Spargelpflanzen enthaltenen Kohlehydrate, ebenda **58**, 113 [1910].

[33]) Vgl. z. B. *B. Tollens*, Über den aus Spargelsaft erhaltenen Mannit, ebenda **59**, 429 [1911]; *E. Busolt*, Untersuchungen über den im Spargelsaft vorkommenden Mannit, ebenda **60**, 393 [1912].

[34]) Vgl. hierzu auch den Abschnitt: „Die Einwirkung der Nahrung auf die Verdauungsorgane" in *O. Kestner* u. *H. W. Knipping*, Die Ernährung des Menschen, S. 48, Berlin 1928.

[35]) *E. Mangold*, Die Verwertung der pflanzlichen Rohfaser beim Menschen und den Tieren, Sitzungsber. Ges. naturforsch. Freunde, S. 345 (21. November 1933).

[36]) Vgl. *J. König*, a. a. O., S. 28; *O. Kestner* u. *H. W. Knipping*, a. a. O., S. 61; *M. Rubner*, Die Verwertung des Roggens, Berlin 1925.

Es wäre nicht nur eine Prüfung und evtl. Verbesserung der bestehenden Methode in Hinblick auf menschliche Ernährungsfragen anzustreben, sondern die allerengste Zusammenarbeit der Agrikulturchemiker mit den Vertretern der menschlichen Ernährungsphysiologie. Nur auf diese Weise würden wirklich die Meinungen bezüglich der Düngewirkung auf das Gemüse und seiner Geeignetheit zur menschlichen Ernährung geklärt werden können. Die Überwindung der in erster Linie auf rein chemischem Gebiet liegenden Schwierigkeiten der vorgezeichneten Einzelerfassung, die von *E. Mangold*[37]) vom Standpunkt unserer Erkenntnisse ganz richtig hervorgehoben worden sind, würden der Qualitätsforschung und der Ernährungsphysiologie großen Auftrieb geben.

Hierbei wäre an die Einführung der von *H. Steudel*[38]) angegebenen Bestimmung der Nahrungsmittelverdaulichkeit zu denken. Von dem genannten Autor liegen auch nähere Angaben[39]) über die Bestimmung von Mehl, Reis, Erbsen, Spinat, Kohlrabi und Mohrrüben vor. Die *Steudel*schen Vorschläge müßten im Vergleich mit der bisher in der Tierernährung anerkannten „Weender Methode" und durch Verdauungsversuche näher geprüft werden. Der Gedanke der *Steudel*schen Methode ist bestechend, weil hier — ganz ähnlich wie bei der Ermittlung des „verdaulichen Eiweißes" — das Biochemische des ganzen Problems in den Vordergrund der ganzen Methodik gestellt wird.

Die Charakteristik der Methode zeichnet *H. Steudel*[40]) wie folgt auf: „Die zu untersuchenden Nahrungsmittel werden nacheinander der Einwirkung von Pepsin-Salzsäure, von einer Diastaselösung und von einer Trypsinlösung, wenn nötig mehrere Male, unterworfen. Das in Lösung Gegangene wird als verdaulich angesehen und der ungelöste Rest wird analysiert."

Daß übrigens die Düngung den Gehalt an Rohfaser beeinflußt[41]), ist physiologisch nicht nur erklärlich, sondern geradezu selbstverständlich. Zahlreiche Voruntersuchungen, die in unserem Institut durch *W. Lesch* und *W. Schuphan* an verschiedenen

---

[37]) *E. Mangold*, a. a. O. 1933, S. 348.

[38]) *H. Steudel*, Neue Untersuchungen über die Verdaulichkeit unserer Nahrungsmittel, Z. ges. exp. Med. **95**, 580 [1935].

[39]) *H. Steudel*, Neue Untersuchungen über die Verdaulichkeit unserer Nahrungsmittel, ebenda **95**, 582 [1935].

[40]) *H. Steudel*, Über Wochenendkonserven, Med. Wochenklinik, Nr. 29 [1935].

[41]) Vgl. z. B. *H. Seidel*, a. a. O. S. 396; *A. Jacob*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde, a. a. O.

Gemüsearten durchgeführt wurden, bestätigen dies, doch muß es einer späteren Auswertung vorbehalten bleiben, wie die einzelnen Ionen die Bildung der die Rohfaser ausmachenden Stoffgruppen beeinflussen.

Gerade im Hinblick auf den Grad der Verdaulichkeit wäre es eine außerordentlich wichtige Fragestellung, wie sich die Gemüsearten unter dem Einfluß der Düngung bei der Lagerung und bei der Konservierung verhalten. Das sind Untersuchungen, die sich mit solchen über Haltbarkeit, zeitliche Begrenzung und Art der Aufbewahrung und dabei auftretende Veränderungen der einzelnen Stoffgruppen, z. B. auf Grund der Atmung, vereinigen ließen[42]).

Dieser Fragenkomplex ist von allergrößter wirtschaftlicher Bedeutung und gleichzeitig auch eine lohnende wissenschaftliche Aufgabe.

Außer den als „Nährstoffe" bezeichneten chemischen Gruppen, wie Eiweiß und Kohlenhydrate sowie Geschmackstoffe, sind noch andere Stoffe als Wertstoffe bei der Qualitätsfrage zu berücksichtigen. Ich denke hier an die Vitamine. So wie *E. Rominger* ganz richtig in der Einführung zu *Ch. Bomskow*: „Methodik der Vitaminforschung"[43]) schreibt: „Angefangen von Untersuchungen des Vitamingehalts der Gräser und Kräuter, die als Vitaminquelle für unsere Milchtiere dienen, bis zu den vom Menschen genossenen Gemüsen und Früchten wird allmählich alles, was als Vitaminspender in Frage kommt, untersucht werden müssen, und es werden sich erst dabei Methoden der besten Pflanzen- und Gemüseaufzucht ergeben", so wichtig ist es auch, diese Forschungen auf die Düngung auszudehnen. Obgleich angenommen wird, daß die Bildung der Vitamine in der Pflanze in erster Linie auf die Einwirkung des Lichtes zurückzuführen ist[44]), so ist die Düngungsfrage, speziell auch hier für die physiologische Problemstellung, mit in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Das Studium solcher Fragenkomplexe stößt auf Schwierigkeiten und liegt in der Durchführung exakter Bestimmungen begründet. Die eingangs erwähnten Untersuchungen von *Scheunert* sowie diejenigen von *v. Hahn* und *J. Görbing*[45]), die die Frage durch

---

[42]) Vgl. hierzu die Ausführungen der Versuchsleiterin der „Forschungsgemeinschaft für die Kühllagerung von Gemüse und Obst", *L. Scupin*, in: „Die Kühllagerung von Erzeugnissen des deutschen Gemüse- und Obstbaus," Diss. Landw. Hochschule Berlin 1934.

[43]) Leipzig 1935.

[44]) Vgl. *J. König*, a. a. O., S. 15, Anm. 2.

[45]) *F. v. Hahn* und *J. Görbing*, Einfluß der Düngung auf den C-Vitamingehalt.

Tierversuche zu klären versuchten, sind daher besonders zu begrüßen. Schneller und einfacher wäre es naturgemäß für den Agrikulturchemiker, den Gehalt an den den verschiedensten organisch-chemischen Gruppen angehörenden Vitaminen chemisch ermitteln zu können, wobei vorerst natürlich in engster Zusammenarbeit mit den beteiligten Fachdisziplinen durch tier- und — wenn irgend angängig — auch durch menschenphysiologische Versuche Vergleiche zwischen der chemischen und biologischen Methodik angestellt werden müßten.

Auch bezüglich einiger auf chemischem Wege bestimmbarer Vitamine liegen kaum Untersuchungen[46]) über den Einfluß der Düngung auf den Gehalt an diesen Stoffen vor, die aber in bezug auf die Qualität und auf pflanzenphysiologische Vorgänge recht interessante Ausblicke eröffnen.

Bei bisher unveröffentlichten und noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen unseres Institutes über den Gehalt an Carotin der Möhren, das ja in naher Beziehung zu Vitamin A steht, konnte *G. Hofmeister* eine starke Beeinflussung durch Düngung feststellen, doch weisen seine Ergebnisse darauf hin, daß eine Beziehung zwischen anatomischem Aufbau — in diesem Falle das Verhältnis von Zentralkörper zu Rindenschicht — und Düngung besteht, nach deren Klärung erst die Frage der Carotinbildung unter dem Einfluß der Düngung beantwortet werden kann. Da außerdem nach vorliegenden Untersuchungen zwischen Entwicklung und Carotingehalt der Pflanzen ein Zusammenhang bestehen soll, erscheint es notwendig, die Ergebnisse weiterer Untersuchungen abzuwarten.

Es gibt noch eine große Anzahl anderer Fragen aus dem Gebiete der Qualitätsforschung unseres Gemüses, die erst einmal die Grundlagen des Begriffes „Qualität" bei den einzelnen pflanzlichen Nahrungsmitteln geben müssen. Um diese Frage aber behandeln zu können, wird man zuerst die ganze Frage im physiologischen Versuch studieren müssen. Hier ergibt sich aber eine Reihe von Schwierigkeiten, die in erster Linie darin zu suchen sind, daß die anfallenden Mengen an Wertstoffen im physiologischen Versuch nur recht gering sind und daher ihre Bestimmung durch die üblichen Methoden meist nicht durchführbar ist. Wir sind daher in meinem Institut bestrebt, solche Methoden heraus-

[46]) *A. I. Virtanen, S. v. Hausen* u. *S. Saastamoinen*, Untersuchungen über die Vitaminbildung in Pflanzen, Biochem. Z. **267**, 179 [1933]; *A. I. Virtanen* u. *S. v. Hausen*, Die Vitaminbildung in Pflanzen, Naturwiss. **20**, 905 [1932].

zuarbeiten, die uns gestatten, auch die Wertstoffbestimmung an einem Material, wie es uns z. B. der Vegetationsversuch in Töpfen liefert, durchzuführen.

Es liegen Untersuchungen über die Bestimmung von Ölen und Fetten, ätherischen und Senfölen, Carotin usw. von meinen Mitarbeitern[47]) vor, die zu gegebener Zeit an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die von mir hier behandelten Fragen sind lediglich angeschnitten worden, um Ihnen zu zeigen, daß die Frage nach der Qualität und nach dem Gehalt an Wertstoffen nicht, wie es jetzt leider geschieht, in Form einer nicht gerade als gut und glücklich anzusehenden Polemik erledigt werden kann, sondern daß es subtilster Arbeitsmethodik bedarf, um solche Fragen zu klären. Ich darf hieran die Bitte knüpfen, daß möglichst viele meiner Fachgenossen sich an diesen Arbeiten beteiligen möchten, damit Chemiker, Agrikulturchemiker und Physiologen zusammen an der Lösung dieser für das ganze Volk so wichtigen Frage über den Einfluß der Düngung auf die Qualität unserer Nahrungsmittel größten Anteil nehmen. Es ist um so notwendiger, daß wir uns mit diesen Dingen beschäftigen, weil ein großer Teil der deutschen Bevölkerung kritiklos an die eingangs erwähnten Behauptungen glaubt[48]), wodurch der Landwirtschaft und dem Erwerbsgartenbau ungeheurer Schaden entsteht. Wir aber wollen mit wissenschaftlicher Objektivität an der Erforschung der Frage nach Ursache und Wirkung der qualitätsbestimmenden Wertstoffe teilnehmen.

---

[47]) An den Untersuchungen sind besonders beteiligt: Dr. habil. *K. Schmalfuß* und Dr. *W. Lesch*.

[48]) Vgl. *A. Thomae*, Qualität und Düngung im Gemüsebau, Fortschr. d. Landwirtsch. 6, 688 (1931).

Untersuchungen auf Gehalte an Carotin und Vitamin C bei Gemüsen und Futterstoffen.

Von Dr. G. Pf[illegible]

Mitteilung aus der Land[illegible]
der I. G. Farbenindustrie [illegible]

Untersuchungen über den [illegible] an Vitaminen sind in großer Zahl [illegible] land hat insbesondere *Scheunert* [illegible] suchungen vorgenommen und [illegible] Vitamingehalte, insbesondere [illegible] gegeben[1]). Über Untersuchungen [illegible] ist verhältnismäßig wenig in der Literatur [illegible] Arbeiten vor von *Scheunert*[2]), *Hahn* [illegible] *Watson u. I. C. I.* (Versuch [illegible]).

Von den zahlreichen [illegible] dürften die mit den Buchstaben A [illegible] Menschen die größte allgemeine Bedeutung [illegible] der Zeitschrift für Angewandte Chemie [illegible] „Fortschrittsbericht der [illegible]

Vitamin D scheidet für unsere [illegible] nach den bisher vorliegenden Analysen [illegible] Von den noch bleibenden Gruppen A, B [illegible] A und C, da für diese beiden Faktoren [illegible] und genau auszuführende chemische [illegible] vorliegen. Von eingehenderen Tierversuchen [illegible] nächst Abstand nehmen und damit [illegible] die B-Reihe verzichten, deren wichtige Faktoren [illegible]

---

[1]) „Der Vitamingehalt der deutschen [illegible] Vgl. ferner das Kapitel „Vitamine" [illegible] Lebensmittelchemie, 1934, Bd. I. [illegible]

[2]) Z. Unters. Lebensmittel 65, [illegible]

[3]) Biochem. Z. 267, 174 [illegible]

[4]) *Watson* u. a., Empire J. Exp. Agr. [illegible]

[5]) Vitamin A, *Brockmann*, diese Zeitschr. 47 [illegible] *Wagner-Jauregg*, ebenda S. 347; Vitamin C [illegible] tamin D, *Lüttringhaus*, ebenda S. [illegible]

bestimmbar sind. Ein solcher Tierversuch erfordert mehr Aufwand an Einrichtungen, Raum, Zeit und Kosten als der chemische Test; freilich bietet er dafür auch die größte Sicherheit hinsichtlich des Vorliegens physiologisch wirksamer Stoffe. Man bedient sich der chemischen Untersuchungsverfahren jedenfalls dann mit Vorteil, wenn innerhalb bestimmter Stoffgruppen eine Parallelität mit den Resultaten der Tierversuche einmal festgestellt worden ist.

Vitamin A ist in den Pflanzen nicht als solches vorhanden, wohl aber in seiner Vorstufe, dem Carotin, das im tierischen Organismus (Leber) zum eigentlichen Vitamin A aufgebaut wird. Carotin wird demnach als Provitamin A bezeichnet. Es ist ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Summenformel $C_{40}H_{56}$. Die Formel des Vitamins lautet $C_{20}H_{30}O$. Man unterscheidet ein α-, β- und γ-Carotin, von denen die β-Verbindung die wirksamste darstellt, da aus ihr beim Aufbau des eigentlichen A-Faktors unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser 2 Vitaminmoleküle entstehen. In den Pflanzen überwiegt bei weitem das β-Carotin, der Gehalt an γ-Carotin kommt bei unseren einheimischen Pflanzen praktisch kaum in Betracht.

Das Vitamin C wird als solches in der Pflanze aufgebaut. Nach seiner Konstitutionsermittlung hat man die Substanz als Ascorbinsäure, der die Bruttoformel $C_6H_8O_6$ zukommt, bezeichnet.

Untersuchungsmethodik.

Tastversuche mit verschiedenem Pflanzenmaterial bezüglich reichen oder geringen Vorkommens von Provitamin A hatten bei rein chemisch ermitteltem Blaufärbungsvermögen (mit $SbCl_3$) der Pflanzensubstanz Resultate ergeben, die mit den aus Tierversuchen bekannten Vitamin-A-Gehalten vergleichbar waren. Da häufig auch in der Literatur auf die Brauchbarkeit des chemischen Testes hingewiesen ist und es uns nicht um die Bestimmung von absoluten Werten zu tun war, sondern von Relativwerten bei verschieden behandeltem Pflanzenmaterial, verzichteten wir auf den Tierversuch und benutzten — ebenso wie beim später beschriebenen Vitamin C — den chemischen Weg.

Wir verfuhren dabei nach der Methode, die wir von Untersuchungen mit Lebertran übernahmen, auf folgende Weise: Die mit dem Fleischwolf zerkleinerte Pflanzensubstanz wird mit alkoholischer Kalilauge unter Ausschluß von Luftsauerstoff verseift. Nach dem Abkühlen wird das gesamte Verseifungsgut mit Petroläther ex-

trahiert. Die vereinigten Petrolätherextrakte werden mit Methanol behandelt. Nach Abdunsten des Petroläthers wird der Rückstand in $CHCl_3$ gelöst. In dieser Lösung stellten wir die mit $SbCl_3$ nach der *Carr-* und *Price*-Reaktion[6]) entstehende Blaufärbung mit dem Stufenphotometer von Zeiss fest. Aus den mit Filter S 57 abgelesenen Durchlässigkeitswerten (D %) und aus der Schichtdicke s wurde der Extinktionskoeffizient errechnet. Der erhaltene Wert bezieht sich auf 10 g Trockensubstanz. Von einer Umrechnung der gefundenen Werte auf Carotin haben wir abgesehen, da nach dieser Methode Nebenbestandteile mitbestimmt werden. In einer Reihe von Fällen isolierten wir das Carotin nach *Kuhn* und *Brockmann*[7]) und bestimmten es colorimetrisch durch Vergleich mit Azobenzol-Lösung. Die dabei erhaltenen absoluten Werte ergaben das gleiche Bild, wie die nach der oben erwähnten Arbeitsweise erhaltenen Relativwerte, die uns für die Zwecke dieser Arbeit zunächst genügten. Wir werden künftig nur noch die *Kuhn*-und-*Brockmann*-Methode anwenden.

Sauerstoff (Luft) und starke Lichteinwirkung sind bei der Analyse fernzuhalten. Rasches Trocknen des noch unzerkleinerten Pflanzenmaterials bei 90—100° ist unbedenklich.

Zur Ermittlung des Vitamin-C-Gehaltes wandten wir das Titrationsverfahren von *Tillmans*[8]) an. Nach *Tillmans* und Mitarbeitern ist das im frischen Pflanzenmaterial gefundene Spontanreduktionsvermögen gegenüber 2,6-Dichlor-phenolindophenol auf Vitamin C zurückzuführen[9]).

Wir kochten die mit Nirostamesser fein zerschnittene Pflanzensubstanz unter Einleiten von Stickstoff mit verdünnter Essigsäure. Vom Filtrat wurde ein aliquoter Teil mit $^n/_{1000}$ 2,6-Dichlor-phenolindophenol-Lösung[10]) unter Zusatz von Natriumacetat bis zur Blaufärbung titriert (p_H 5,6 bis 6,5). Das Resultat wird von uns in cm³ $^n/_{1000}$ Farblösung einheitlich pro 10 g Trockensubstanz angegeben und mit TW (Titrationswert) bezeichnet. Auch eine Umrechnung auf Ascorbinsäure ist zulässig (1 cm³ Farblösung = 0,088 mg Ascorbinsäure). Die Fernhaltung von Sauerstoff während der Analyse ist bei Vitamin-C-Untersuchungen noch wichtiger als bei Vitamin-A-Bestimmungen. Katalytisch wirkendes Eisen darf mit dem Untersuchungsmaterial nicht in Berührung kommen.

---

6) Biochemical J. **20**, 497 [1926].

7) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **206**, 41 [1932].

8) Biochem. Z. **250**, 312 [1932].

9) Dies stimmt mit unseren Erfahrungen insofern überein, als wir bei der chemischen Bestimmung der Vitamin-C-Gehalte gedüngter und ungedüngter Gemüseproben im Mittel zu dem gleichen Ergebnis kamen, wie es Tierversuche zeigten.

10) Die Farblösung wurde gegen eine genau $n/_{100}$-Lösung von *Mohr*schem Salz unter Verwendung von Natriumoxalatpuffer eingestellt.

Zur Bearbeitung der Frage nach einem Einfluß der Düngung auf den Vitamingehalt der Pflanzen benutzten wir Material, welches überwiegend aus exakten Feldversuchen (Ertragsversuchen) stammte. Es wurde eine Mittelprobe aus mehreren Parallelparzellen gezogen, wobei nur gleichmäßiges, dem Durchschnitt entsprechendes Material zur Verwendung kam. Soweit Kastenversuche zur Untersuchung gelangten, wurde die gesamte Ernte verarbeitet.

Tabelle 1.

Frucht	Düngung: kg/ha oder g/m² bei Kastenversuchen			Erträge Trockensubstanz kg/ar	Provitamin A Extinktionskoeffizient bez. auf 10 g Trockensubstanz
	N	P_2O_5	K_2O		
Rotkohl	—	200	250	25,5	12
,, ...	200	200	250	34,2	14
Rosenkohl	—	150	350	1,8	20
,, ...	200	150	350	10,5	29
Zuckerrübenblätter*)	—	—	—	37,1	64
Zuckerrübenblätter	60	30	30	92,9	80
Grünkohl	—	150	350	7,1	64
,, ...	200	150	350	17,9	110
,, ...	—	150	350	6,5	68
,, ...	200	150	350	14,8	94
Karotten*) ...	—	—	—	26,9	87
,, ...	26	22 5	47 5	146,6	108
Mangold*)	—	—	—	10,0	111
,, ...	28	24	51 5	42,9	147
Petersilie*)	—	—	—	9,8	113
,, ...	26	22 5	47 5	28,7	161
Speisemöhren ..	—	80	100	95,3	167
,, ..	80	80	100	139,3	207
Spinat*)	—	—	—	5,9	76
,, ...	12	—	—	19,6	189
,, ...	18	—	—	20,9	213

*) Kastenversuche.

Die Versuche waren durchgeführt auf Limburgerhof-Boden, einem neutralen, humosen Sandboden mit starkem Stickstoff- und geringem Phosphorsäure- und Kalibedürfnis. Das Nährstoffverhältnis ($N : P_2O_5 : K_2O$) bei nicht einseitig überhöhter Düngung war im allgemeinen — dem Nitrophoska II bzw. III entsprechend — $1 : {}^3/_4 : 1{}^3/_4$ bzw. $1 : 1 : 1{}^1/_4$. Die absolute Höhe der Düngung war dem Nährstoffbedarf angepaßt.

Einfluß der Düngung auf den Provitamin-A-Gehalt.

Die Zusammenstellung der gefundenen Erträge und Extinktionskoeffizienten in Tabelle 1 gibt ein Bild von dem Einfluß der Volldüngung, insbesondere der N-Düngung, auf den Provitamin-A-Gehalt verschiedener Pflanzen. Dieser wurde durch Düngung in allen Fällen, jedoch in wechselndem Grad gesteigert. Die Erhöhung tritt besonders hervor bei den grünen Blättern, z. B. Grünkohl. Aber auch die Speicherorgane, wie die Möhren (unterirdischer Teil ohne Blätter) nehmen an der Erhöhung deutlich teil. Im Versuch zu Spinat findet man auch bei einseitig erhöhter N-Gabe noch eine deutliche Steigerung des Carotingehaltes. Carontin und Vitamin C verhalten sich, wie wir später sehen werden, in dieser Beziehung verschieden.

Die hier aufgezeigten, lediglich durch verschiedene Ernährung bedingten Unterschiede im Carotingehalt unter sonst gleichen Bedingungen gezogener Pflanzen können allein schon die beträchtlichen Schwankungen erklärlich machen, die sich bei der Angabe der Vitamin-A-Wirksamkeit ein und der gleichen Pflanzenart durch verschiedene Versuchsansteller bisweilen ergeben haben.

Auf den teilweise sehr N-bedürftigen Böden führte die Düngung zu bedeutender Ertragssteigerung (Tab. 1, Spalte 3) und damit zu einer starken Erhöhung des Carotinertrages je Flächeneinheit.

Was die Unterschiede zwischen den einzelnen Pflanzen betrifft, so weisen Rotkohl und Rosenkohl die niedrigsten Koeffizienten auf, während Spinat, Möhren und Karotten als bekanntlich provitamin-A-reiche Pflanzen durch entsprechend hohe Koeffizienten auffallen. Auch Petersilie und Mangold zeichnen sich durch hohen Gehalt aus.

Wie von Dr. *Volz* durchgeführte colorimetrische Chlorophyllbestimmungen (Acetonextrakt) bei Spinat zeigten, wurden Chlorophyllgehalt und K-Werte durch Düngung in ähnlicher Weise erhöht. Die Chlorophyllarmut der Blätter auf den Mangelparzellen war schon rein äußerlich an der gelblichen Farbe sichtbar. Ein gewisser Zusammenhang des Chlorophyllgehaltes und der Carotinmenge, der wiederholt in der Literatur erwähnt ist, tritt also auch bei unseren Versuchen in Erscheinung, wozu bemerkt sei, daß die Carotinoidbildung auch unter Ausschluß von Licht erfolgen kann.

Einfluß der Düngung auf den Vitamin-C-Gehalt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Frucht	Düngung: kg/ha oder g/m² bei Kastenversuchen			Erträge Trockensubstanz kg/ar	TW bezogen auf 10 g Trockensubstanz
	N	P_2O_5	K_2O		
Karotten	—	80	100	65,7	36
,,	80	80	100	83,7	41
Speisemöhren	—	80	100	95,3	40
,,	80	80	100	139,3	51
Kartoffeln	—	50	105	69,7	58
,,	60	50	105	88,1	59
Endiviensalat	—	100	125	34,3	63
,,	100	100	125	43,6	65
Rotkohl	—	200	250	25,5	375
,,	200	200	250	34,2	373
Weißkohl	—	—	—	35,5	611
,,	—	60	200	33,9	627
,,	150	60	200	48,5	625
Rosenkohl	—	150	350	1,8	789
,,	200	150	350	10,5	761
Kohlrabi-Knollen	—	200	250	38,0	789
,,	200	200	250	59,7	773
Blumenkohl	—	200	250	9,8	979
,,	200	200	250	28,5	988
Petersilie*)	—	—	—	9,8	1043
,,	26	22,5	47,5	28,7	1007
Spinat*)	—	—	—	5,9	731
,,	12	—	—	19,6	771
,,	18	—	—	20,9	711

*) Kastenversuche.

Im allgemeinen bleibt der Titrationswert bzw. der Vitamin-C-Gehalt, soweit er auf Trockensubstanz bezogen wird, bei Volldüngung konstant oder wird günstig beeinflußt. In einigen wenigen Fällen zeigt er eine geringe Tendenz zur Abnahme. Bei einseitiger Ernährung (Spinatversuch, hohe N-Gabe ohne PK) ist eine Abnahme des Gehaltes deutlich. Wenn wir die bei Vitamin C erhaltenen Ergebnisse vergleichen mit dem bei der Carotinbestimmung Gesagten, zeigt sich ein gewisser Unterschied hinsichtlich der Düngerwirkung. Während hier im allgemeinen Konstanz besteht, sind die Ausschläge nach der positiven Seite bei Carotin bedeutend größer und bestehen auch bei einseitig erhöhter Stickstoffdüngung.

Einfluß zusätzlichen Neonlichtes auf den Provitamin-A- und Vitamin-C-Gehalt grüner Pflanzen.

Im Gewächshaus wurden in Kästen Petersilie, Schnittlauch, Gras (verschiedene Rasengräser) und Spinat bis zu einem gewissen Stadium vorgezogen. Ein Teil der Kästen blieb bis zum Versuchsende ohne Zusatzlicht, der andere Teil der Kästen wurde ununterbrochen mit Rotlicht einer Neonröhren-Anlage, also dem besonders für die Assimilationstätigkeit der Pflanze wirksamen Teil des Spektrums, bestrahlt. Ventilatoren sorgten bei allen Kästen gleichmäßig für Luftzirkulation und Übereinstimmung der Temperatur. Die Versuche fanden in den Monaten Januar April statt.

Tabelle 3.

Pflanze	Neonlicht	Versuchsdauer in Tagen	Erträge Trockensubstanz g/m²	Provitamin A Extinktionskoeffizient k auf 10 g Trockensubstanz	Vitamin C TW bezogen auf 10 g Trockensubstanz
Petersilie	ohne	18	346	136	272
,, ...	mit	18	475	185	520
Schnittlauch ..	ohne	14	153	75	261
,, ..	mit	14	196	118	281
Gras (jung) ...	ohne	30	21	112	154
,, ,, ...	mit	30	52	196	141
Spinat	ohne	17	156	55	164
,, ...	mit	17	164	67	179

Das Zusatzlicht förderte bei allen Pflanzen den Ertrag, am deutlichsten bei dem Petersilienversuch, der in dem relativ lichtschwachen Monat Januar durchgeführt wurde. Hier erhöhte Neonlicht auch den Vitamin-C-Gehalt am stärksten. Bei den übrigen Pflanzen war die Ascorbinsäuresteigerung gering. Im Gras stellte sich sogar eine schwache Senkung ein. Dazu ist freilich zu bemerken, daß der Versuch mit Gras nicht einwandfrei gelang, da der Bestand lückig wurde und in der belichteten und unbelichteten Reihe die verschiedenen Gräser zu ungleicher Entwicklung kamen.

Der Carotingehalt wurde in allen Fällen durch Zusatzlicht gesteigert.

Die Blattfarbe war bei den mit Zusatzlicht behandelten Pflanzen deutlich dunkler grün als bei den Kontrollpflanzen.

Einfluß der Konservierung auf den Vitamin-Gehalt.

Bei einigen wenigen Untersuchungen an Heu und Silofutter konnten wir mitunter ein bemerkenswertes Gleichbleiben von K (Blaufärbung) im Vergleich zum frischen Ausgangsfutter feststellen. Teilweise fanden wir nach unserer Arbeitsweise sogar stärkere Blaufärbung in der Silage als im frischen Futter[11]). Wir führen dies auf Zersetzungsprodukte[12]) zurück, die sich unter dem Einfluß der Säuren aus den Xanthophyllen gebildet haben und nur chromatographisch abzutrennen sein dürften.

Andererseits zeigte sich auch bisweilen ein beträchtliches Sinken im Blaufärbungsvermögen des konservierten Futters. Hier müssen noch weitere Untersuchungen die Ursache der nicht einheitlichen Ergebnisse klären.

Im Einklang mit unseren sonstigen Beobachtungen über die Empfindlichkeit des Vitamins C zeigten die Titrationswerte durchweg eine Tendenz zur Abnahme im Heu wie im Silofutter.

Tabelle 4.

	Vitamin C TW für 10 g Trockensubstanz
Junges Gras in frischem Zustand	198
„ „ als Heu	118
Rübenblätter vor der Silage	166
„ nach der Silage unbehandelt	80
„ nach der Silage mit Säurezusatz (H_2SO_4, 0,25 %)	137
Silofutter (Gras) unbehandelt	138
„ „ mit Säurezusatz (H_2SO_4, 0,3 %)	144
„ „ mit Zuckerzusatz (1 %)	136
Gras in frischem Zustand	310
„ 1 Tag alt (Selbsterwärmung)	284
„ als Heu	137

Im Silofutter war die Abnahme besonders groß, wenn die Konservierung nicht gut gelungen war. Säurezusatz ergab bei eiweißreichem Pflanzenmaterial besseres Futter und verringerte den Verlust an Vitamin C.

[11]) Vgl. auch *Virtanen*, Biochem. Z. **258**, 251 [1933], der im Silofutter gelegentlich mehr Carotin fand als im frischen Futter.

[12]) *Kuhn* u. *Brockmann*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **206**, 53 [1932].

Die teilweise Zerstörung der Ascorbinsäure kann schon be der Selbsterwärmung des frisch geschnittenen Futters vor de Silierung einsetzen. Es ist deshalb bei der Untersuchung vo Pflanzen, wenn sie nicht sofort nach der Probeentnahme ge schieht, mit Verlusten an Vitamin C zu rechnen.

Man darf erwarten, daß die Frage: hält die Qualität de Ernteprodukte Schritt mit der Erhöhung der Erntemenge be zweckmäßiger Düngung, auch bezüglich des Vitaminproblems mi „Ja" beantwortet werden kann, wenigstens bieten die vorliegende Untersuchungen eine Stütze hierfür. Man kann sogar, ähnlicl wie bei anderen Qualitätsfaktoren, Verbesserungen erzielen, d. h mit einer Steigerung der prozentischen Gehalte des Vitamins rechnen. Wir hoffen, bei der Fortsetzung unserer Arbeiten nich nur weiteres Material für diese Annahme bei den bis jetzt untersuchten beiden Vitaminen zu erhalten, sondern auch bei de noch nicht untersuchten Vitaminen neue Belege hierfür liefern zu können. Insbesondere hoffen wir, daß die B-Reihe, die im Gegensatz zu den anderen Vitaminen von bekannter Zusammensetzung auch Stickstoff und Schwefel enthält, interessante Resultate bringen wird.

Zusammenfassung.

An Gemüsen und Futterstoffen wurden Untersuchungen angestellt über den Einfluß der Düngung auf den Gehalt an Carotin und Vitamin C.

Volldüngung bewirkte bei den untersuchten Pflanzen eine Erhöhung des Gehaltes an Carotin bei gleichzeitiger Förderung des Pflanzenertrages. Daher ist die Steigerung des Provitamin-A-Ertrages, bezogen auf die Flächeneinheit, außerordentlich groß.

Der Vitamin-C-Gehalt blieb im allgemeinen konstant. Es zeigten sich jedoch auch deutliche Erhöhungen des Gehaltes neben geringfügigen Senkungen. In jedem Falle ergab sich infolge starker Pflanzenertragssteigerung auch hier eine bedeutende Erhöhung der geernteten Vitaminmenge pro Flächeneinheit.

Zusätzliche Neonbeleuchtung im Gewächshaus steigerte bei Petersilie, Schnittlauch und Spinat den Carotin- und Vitamin-C-Gehalt sowie den Ertrag.

Soweit einige eben erst begonnene Arbeiten Schlüsse zulassen, können bei mangelhafter Silierung von Grünfutter beträchtliche Vitamin-A- und besonders Vitamin-C-Verluste eintreten, besonders auch schon bei verzögerter Einbringung der Ernte.

Versuche zur Erfassung des Speisewertes der Kartoffelknolle.

Aus dem Institut für Acker- und Pflanzenbau der Landwirtsch. Tierärztl. Fakultät der Universität Berlin.

Von Dr. phil. habil. K. RATHSACK.

Unsere Kenntnisse über die qualitätsbedingenden Faktoren der Speisekartoffeln sind leider noch sehr spärlich und stehen in gar keinem Verhältnis zur Bedeutung dieser Frage. Die Frage, warum unsere Kenntnisse über die qualitätsbedingenden Faktoren so lückenhaft sind, muß damit beantwortet werden, daß

1. die Labilität der Kartoffelknolle, ihre leichte Beeinflußbarkeit durch Boden, Klima, Düngung,
2. die während der Lagerungsperiode auftretenden ständigen Veränderungen und
3. die persönliche Geschmacksrichtung Hinderungsgründe für eine wissenschaftliche Durchdringung sind.

Alle Versuche, den Wert der Speisekartoffel zu erfassen, waren bisher vornehmlich subjektiver Art. Bei den von mir in den Jahren 1931—1934 durchgeführten Versuchen war der Gedanke maßgebend, die beim Kochprozeß auftretenden wertbestimmenden Erscheinungen möglichst in objektiver Weise zu erfassen und mit einer Auswahl chemischer Konstituenten in Beziehung zu bringen. Alle Versuche, über die hier berichtet wird, sind zunächst mit ungeschälten Knollen durchgeführt.

Nach den bisher vorliegenden Arbeiten auf diesem Gebiet von *Coudon* und *Bussard* sowie *Waterstraat* und *Willner*[1]), die fast 40 Jahre zurückliegen, soll ein bestimmtes Stärkeeiweißverhältnis die Voraussetzung für die Güte einer Speisekartoffel sein. Auf ein Teil Eiweiß werden 14—16 Teile Stärke gefordert, bei mehr Stärke sollen die Knollen beim Kochen stark platzen und bei weniger Stärke soll die Neigung zum „Glasigwerden" hervortreten.

Die für den Wert als Speisekartoffel offenbar wichtige Eigenschaft, beim Kochen mehr oder weniger zu platzen, drücke ich im Zerkochungsgrad aus. Den Grad des Platzens kann man bei den einzelnen Knollen nach dem Kochen unschwer feststellen. Es können 4 Stadien unterschieden werden. Die beiden Extreme

---

[1]) *Coudon* u. *Bussard*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **125**, 83 [1897]; *Waterstradt* u. *Willner*, Bl. Gerste-, Hopfen-, Kartoffelbau **3**, 293 [1901];

sind sehr gut zu erkennen. Das eine ist dann gegeben, wenn die Knollen während des Kochens die Form behalten und das andere dann, wenn die Knollen während des Kochens restlos zerfallen oder nur noch ganz notdürftig durch die Schale zusammen gehalten werden. Zwei Zwischenstadien kennzeichnen sich dadurch, daß 1. ein Einreißen der Knollen bis ungefähr zum Gefäßbündelring auftritt und 2. ein tieferer Riß bis in den Zentralkörper zu beobachten ist. Diese vier Grade der Zerkochung werden durch Auszählen bestimmt und in Prozenten der Gesamtzahl der gekochten Knollen ausgedrückt, die 100 oder mehr betragen soll. Die Berechnung des Zerkochungsgrades erfolgt nach der Formel:

$$Z = \frac{b + 2c + 3d}{3}$$

worin bedeuten:

b = Prozente der oberflächlich gerissenen Knollen (Riß nur an der Oberfläche bis höchstens zum Gefäßbündelring),
c = Prozente der geplatzten Knollen (Riß ist bis in das Innere vorgedrungen, die Deformation der Knollen ist weiter fortgeschritten),
d = Prozente der zerplatzten Knollen (Knollen sind zerfallen oder Teile der Knollen hängen, notdürftig durch die Schale zusammengehalten, aneinander).

Der Zerkochungsgrad stellt somit eine Zahl zwischen 0 und 100 dar. Der erste Wert ist dann gegeben, wenn alle Knollen ihre Form behalten und Z wird 100, wenn alle Knollen zerkochen, ein Fall, der in der Praxis noch nicht beobachtet wurde. Der höchste bisher gefundene Wert für Z war 80. Es zeigte sich (*Rathsack*[2]), daß die individuellen Ablesungsfehler beim Auszählen der gekochten Knollen und auch die Schwankungen zwischen Parallelkochungen so gering waren, daß das beim Kochen auftretende Platzen sehr gut durch den Zerkochungsgrad auszudrücken ist. Eine ganze Reihe funktioneller Beziehungen zum Zerkochungsgrad ergab sich. So wurde die für vergleichende Kochversuche wichtige Frage geprüft, ob Druckschwankungen des zum Kochen gebrauchten Leuchtgases auf den Zerkochungsgrad wirkten. Wir stellten fest, daß keine Beeinflussung von Z zu beobachten war, trotzdem sich die verbrauchten Gasmengen wie 1 : 2 : 4 verhielten. Besonders wichtig war es, die Abhängigkeit des Zerkochungs-

---

[2]) *K. Rathsack*, Der Speisewert der Kartoffel, Deutsche Verlagsgesellschaft für Ackerbau, Berlin 1935.

grades von der Kochdauer zu untersuchen. Wir sehen, daß schon nach 10–20 min die Knollen am häufigsten platzen, später werden nur noch unbedeutende Steigerungen beobachtet. Selbst ein bis auf 80 min ausgedehnter Versuch zeigte keine wesentliche Zunahme des Zerkochungsgrades.

Neben der Eigenschaft, zu platzen, spielt die Konsistenz, die Festigkeit der gekochten Knolle, eine große Rolle, denn nach der landläufigen Ansicht soll die Festigkeit dafür maßgebend sein, ob eine Knolle sich z. B. gut zur Salatbereitung eignet. Zur

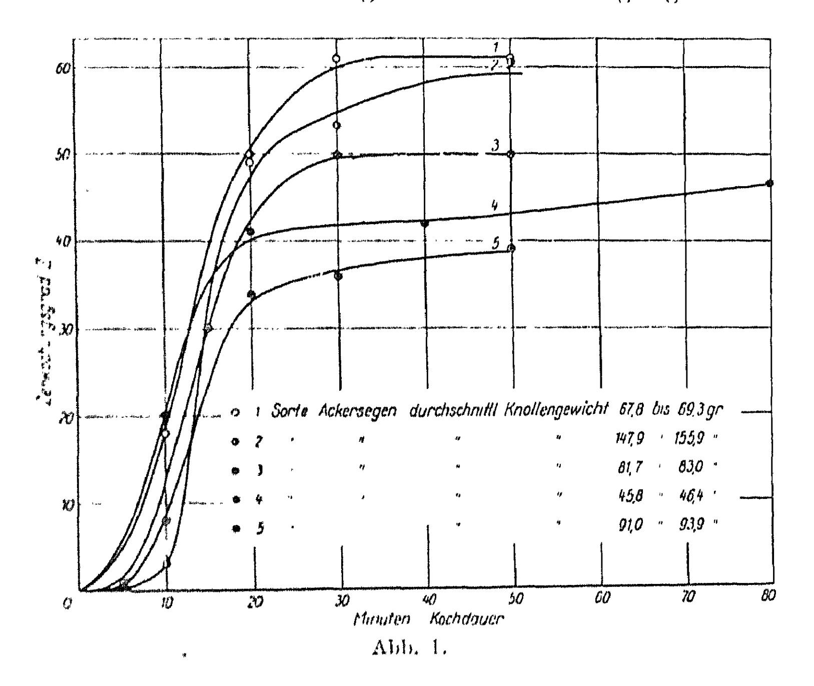


Abb. 1.

Charakterisierung dieser Festigkeit wurde der Begriff der Schnittfestigkeit eingeführt. Das Prinzip der Messung ist folgendes: ein belasteter Draht durchschneidet einen Kartoffelquader bestimmten Querschnitts. Als Proportionalwert der Schnittfestigkeit wird die hierzu benötigte Zeit gemessen.

Bei der Apparatur ist der ungleicharmige Hebel indifferent aufgehängt. Auf einem Objektträger ruhte der Kartoffelquader, der je nach seiner Länge an 5–7 Stellen gemessen wurde, und zwar in der Mitte und an je zwei oder drei Stellen zwischen Mitte

und Rand. Das Aufsetzen des Drahtes geschah mit der rechten Hand, die zugleich die Stoppuhr bediente. Das Verschieben des Objektträgers nach jeder Messung besorgte die linke Hand. Das Ende der Einzelmessung zeigte das Aufleuchten einer Glühlampe an. Die Quader wurden nach dem Erkalten in einheitlicher Weise mit einem gespannten Doppeldraht aus der Knolle heraus geschnitten, so daß nach Möglichkeit gleichgeartete Gewebepartien zur Messung kamen. Es ist selbstverständlich klar, daß es nicht möglich ist, bei allen Quadern immer an den genau korrespondierenden Stellen Messungen durchzuführen. Diese Unzulänglichkeit suchten wir dadurch zu vermindern, daß nicht weniger als 100 Knollen gemessen wurden.

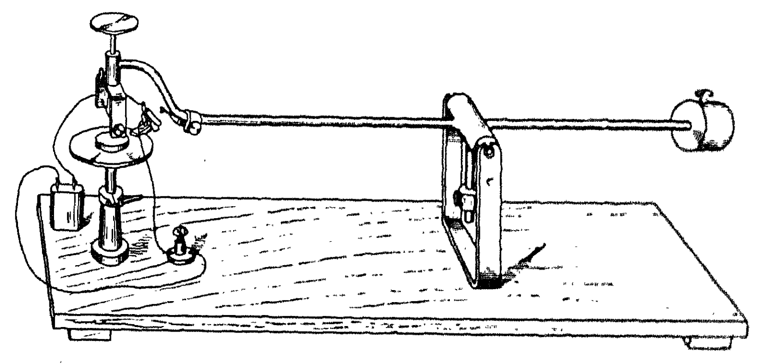


Abb. 2.

Solange die Funktion zwischen den abgelesenen Schnittzeiten und den absoluten Werten der Festigkeit noch nicht bekannt ist, konnten nur unter gleichen Bedingungen erhaltene Werte zum Vergleich herangezogen werden. So wurde stets mit einer Belastung von 150 g gearbeitet, bei einem Querschnitt des Nirostadrahtes von 0,3 mm. Die Messungen ergaben das folgende typische Bild von 2 Sorten mit unterschiedlichem Verwendungszweck.

Parnassia und Nordost Stärkereiche 1 sind vorwiegend Wirtschaftskartoffeln, während Ackersegen und Erdgold als Speisekartoffeln gelten. Die Festigkeit fällt von den Randzonen sehr stark nach dem Innern zu ab. Die gut ausgeprägte Symmetrie der Kurven beweist, daß die einzelnen aus je 100 Einzelmessungen gewonnenen Punkte befriedigend sicher sind. Je Probe wurden also nicht weniger als 700 Einzelmessungen durchgeführt.

Als nächste Frage ergab sich nun die folgende: in welcher Weise hängen der Zerkochungsgrad und die Schnittfestigkeit von der chemischen Konstitution ab? Kann man von den Werten der chemischen Konstituenten aus auf diejenigen für die Schnittfestigkeit und den Zerkochungsgrad schließen?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden 41 Kartoffelproben auf Trockensubstanz, Stärke, Stärkewert, Gesamtstickstoff, nichteiweißartigen Stickstoff einerseits, Zerkochungsgrad und Schnittfestigkeit andererseits untersucht. Aus der Fülle des Materials zunächst einen Blick auf die Resultate der Schnittfestigkeit.

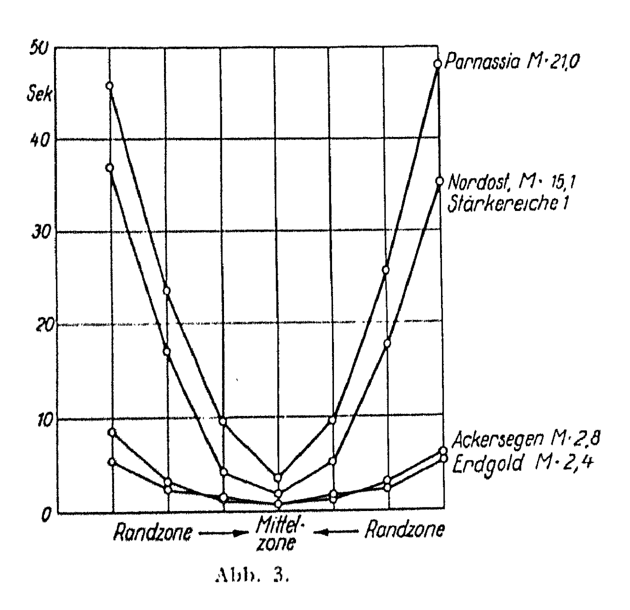


Abb. 3.

Es grenzen sich auch hier wieder die einzelnen Verwendungszwecke gut ab. Ausgesprochene Fabriksorten mit sehr hohen Schnittfestigkeiten, Wirtschafts- und teilweise auch als Speisesorten verwendbare mit mittleren und ausgesprochene Speisesorten mit niedrigen Schnittzeiten. Die parabelähnlichen Kurven wurden versuchsweise mathematisch analysiert mit dem Ziel, möglicherweise die Parameter als Materialkonstanten der Schnittfestigkeit anzugeben. Es ergab sich, daß die aus den einzelnen Punkten berechneten Konstanten zum Rand immer größer wurden, daß also eine strenge Parabelform nicht vorliegt, sondern der

Kurventypus mehr dem bei der Sorte Kuckuck Sandboden zum Ausdruck gekommenen entspricht. Es wurde deswegen für die Verrechnung des gesamten Materials nach den Grundsätzen der Korrelationsrechnung der Mittelwert sämtlicher Schnittzeiten einer Sorte als Maß für die Festigkeit eingesetzt. Der zur Verfügung stehende Raum verbietet es, hier näher auf diese Zahlen

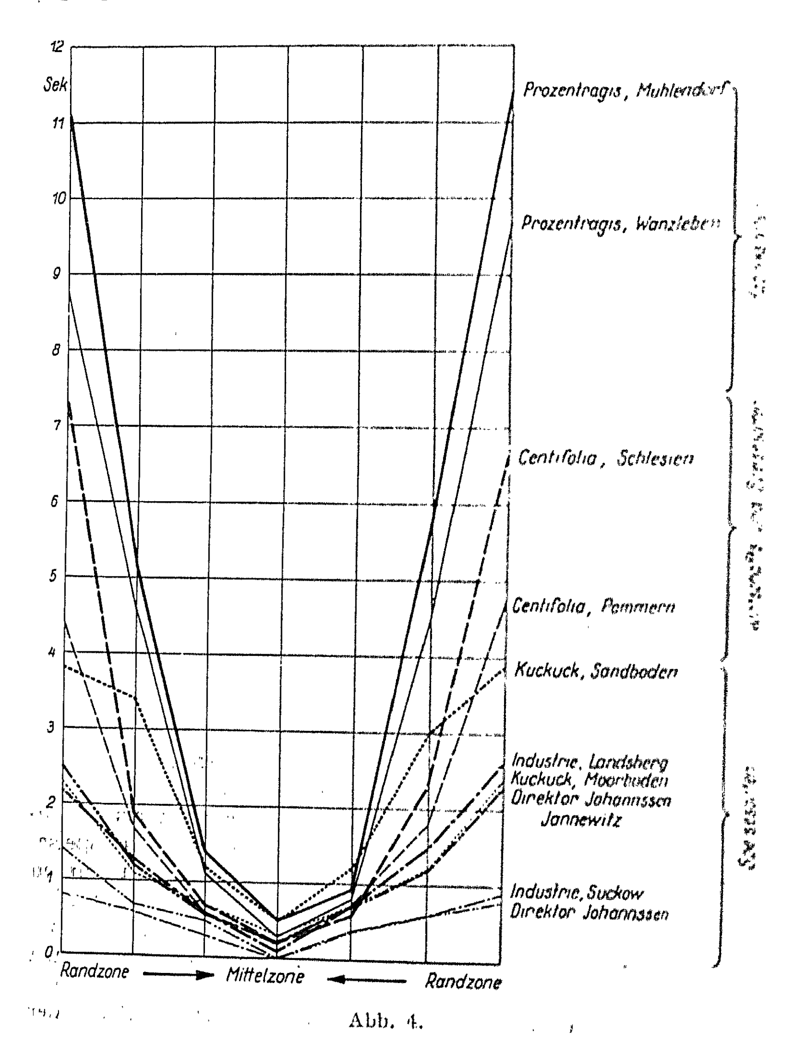


Abb. 4.

reihen einzugehen (s. *Rathsack* a. a. O. S. 39). Als Endresultat dieser Untersuchungsreihen sollen die aus den 41 Proben berechneten Korrelationskoeffizienten mitgeteilt werden.

Tabelle 1. Korrelationen.

Beziehung zwischen	ν ± ε
1. Trockensubstanz und Stärke	+ **0,872** ± 0,039
2. Trockensubstanz und Faser	+ 0,291 ± 0,143
3. Stärke und Faser	+ 0,181 ± 0,151
4. Stärke und Eiweiß	— 0,185 ± 0,151
5. Schnittfestigkeit und Stärke	+ **0,526** ± 0,113
6. Schnittfestigkeit und Eiweiß	+ 0,147 ± 0,133
7. Schnittfestigkeit und Stärkeeiweißzahl	+ 0,101 ± 0,153
8. Schnittfestigkeit und Faser	+ 0,029 ± 0,158
9. Zerkochungsgrad und Stärke	+ 0,125 ± 0,154
10. Zerkochungsgrad und Stärkeeiweißzahl	— 0,135 ± 0,153

Das Wesentliche ist der Befund, daß die Schnittfestigkeit nur mit der Stärke positiv korreliert zu sein scheint und von Eiweiß, Stärkeeiweißzahl und Faser unabhängig ist. Als weiterer Punkt wäre der Befund von Bedeutung, daß der Zerkochungsgrad von der Stärke und Stärkeeiweißzahl unabhängig ist, ein Ergebnis, daß der bisherigen Auffassung widerspricht, wonach das Platzen vom Stärkeeiweißverhältnis abhängig sein soll.

Eine nähere Betrachtung der Beziehung Schnittfestigkeit—Stärke ergibt folgendes: bei unterdurchschnittlichem Stärkegehalt sinkt die Schnittfestigkeit stets. Es sind hier die Sorten anzutreffen, die im landläufigen Sinn „fest“ kochen und besonders für die Salatzubereitung geeignet sind, weil sie ihre Form nicht verlieren und nicht mehlig werden. Diese Sorten haben nach unseren Befunden die niedrigeren Schnittfestigkeitswerte. Die Quellung der Stärke führt in diesem Fall zu einer gleichmäßig verkleisterten Masse, die fest erscheint, ohne im physikalischen Sinne fest zu sein. Bei überdurchschnittlichem Stärkegehalt stieg die Schnittfestigkeit nur in der Hälfte der beobachteten Fälle. Hier entsteht aus den Stärke-Zellkomplexen eine feste Verbindung mit hohen Schnittfestigkeitswerten. Bei der anderen Hälfte tritt das Entgegengesetzte ein, die Quellung führt zu einer Auflockerung, zu einer krümeligen Struktur. Wann diese oder jene Erscheinung auftritt, ist noch nicht näher untersucht.

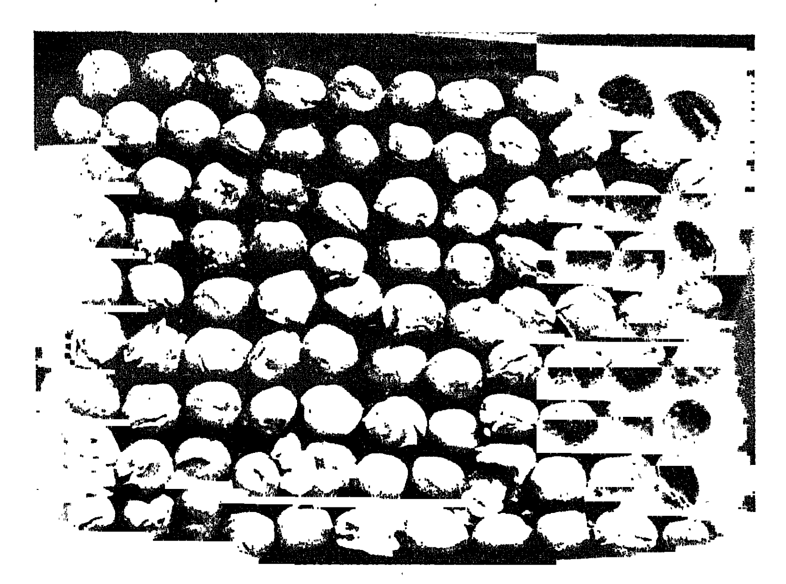
Die Unabhängigkeit des Zerkochungsgrades von Stärke und Eiweiß führte nun zunächst dazu, die Bedingungen für das Auftreten des Platzens näher zu untersuchen. Aus der großen Zahl der hierfür angestellten Versuche soll ein Beispiel gegeben werden.

Tabelle 2. Lagerzeit-Kochversuch. Sorte Ackersegen

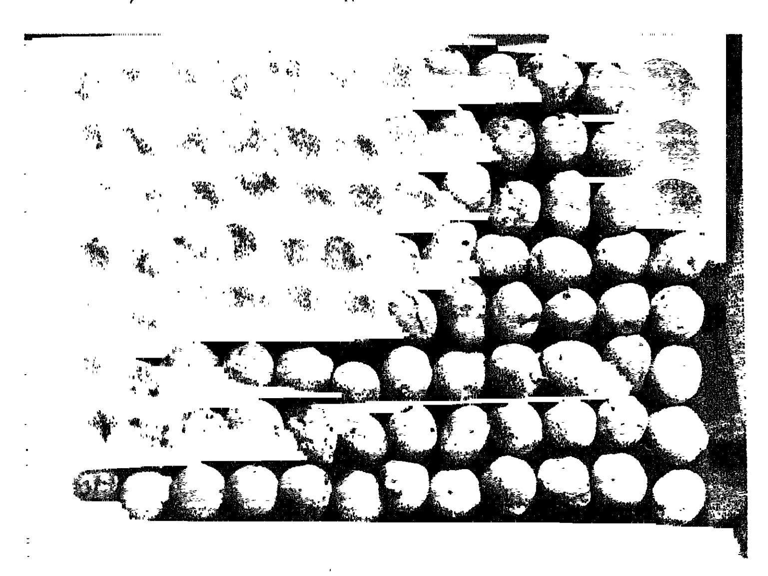
Nr.	Knollgewicht g	Tage nach der Ernte	Temp.	% Verlust Gewicht	% Verlust Vol.	Z	Stärkewert Versuchsbeginn	Stärkewert nach dem Verlust
	1	2	3	4	5	6	7	8
			a) Sortierung: 40—50 g					
1	44,1	0	15,9	0	0	61	16,2	16,2
2	43,0	12	15,5	3,7	3,7	43	16,4	17,1
3	43,3	19	14,6	5,2	5,2	27	16,6	17,8
4	44,1	30	13,9	6,6	6,6	17	16,8	18,3
5	43,2	40	13,6	8,9	8,9	4	16,4	18,4
6	43,7	80	12,9	11,2	11,2	0	16,8	19,4
			b) Sortierung: 60—80 g					
1	67,0	0	15,9	0	0	66	16,2	16,2
2	64,2	13	15,5	3,2	3,2	53	16,1	17,1
3	67,6	15	15,5	3,7	3,7	43	16,7	17,3
4	67,4	33	13,8	5,1	5,1	23	16,3	17,7
5	64,1	40	13,6	6,5	6,5	14	16,8	18,4
6	66,4	80	12,9	8,5	8,5	1	16,8	18,7
			c) Sortierung: > 100 g					
1	115,0	0	15,9	0	0	71	16,3	16,3
2	118,0	12	15,5	3,0	3,0	56	16,6	17,2
3	115,6	19	14,6	4,6	4,6	50	16,7	17,7
4	119,1	33	13,8	5,9	6,0	14	16,3	17,8
5	116,0	46	13,4	7,4	7,4	8	16,4	18,1
6	113,7	96	10,9	8,9	8,9	4	16,4	18,6
7	115,1	133	10,0	11,1	11,1	0	16,6	19,3

Hieraus sehen wir, daß der Zerkochungsgrad sehr stark von der Zeit der Lagerung abhängig ist und daß er je nach Lagerungsbedingungen mit eingetretenem Gewichtsverlust früher oder später 0 wird (Spalten 2 u. 6). Bei den kleineren und mittleren Knollengrößen von 40—50 und 60—80 g wird er nach 80 Tagen Lagerung 0, bei der größeren erst nach 133 Tagen. Dieses und andere Beispiele zeigen, daß die Eigenschaft, beim Kochen zu platzen, ausgedrückt durch den Zerkochungsgrad, sich sehr stark mit der Lagerzeit nach der Ernte ändert. Es wurde vermutet, daß Z lediglich von dem aufgetretenen Gewichtsverlust abhängt.

Abb. 5.



a) Vor der Behandlung mit erwärmter Luft Z = 50



b) 57 h bei 35⁰ mit bewegter Luft behandelt. Z = 1.

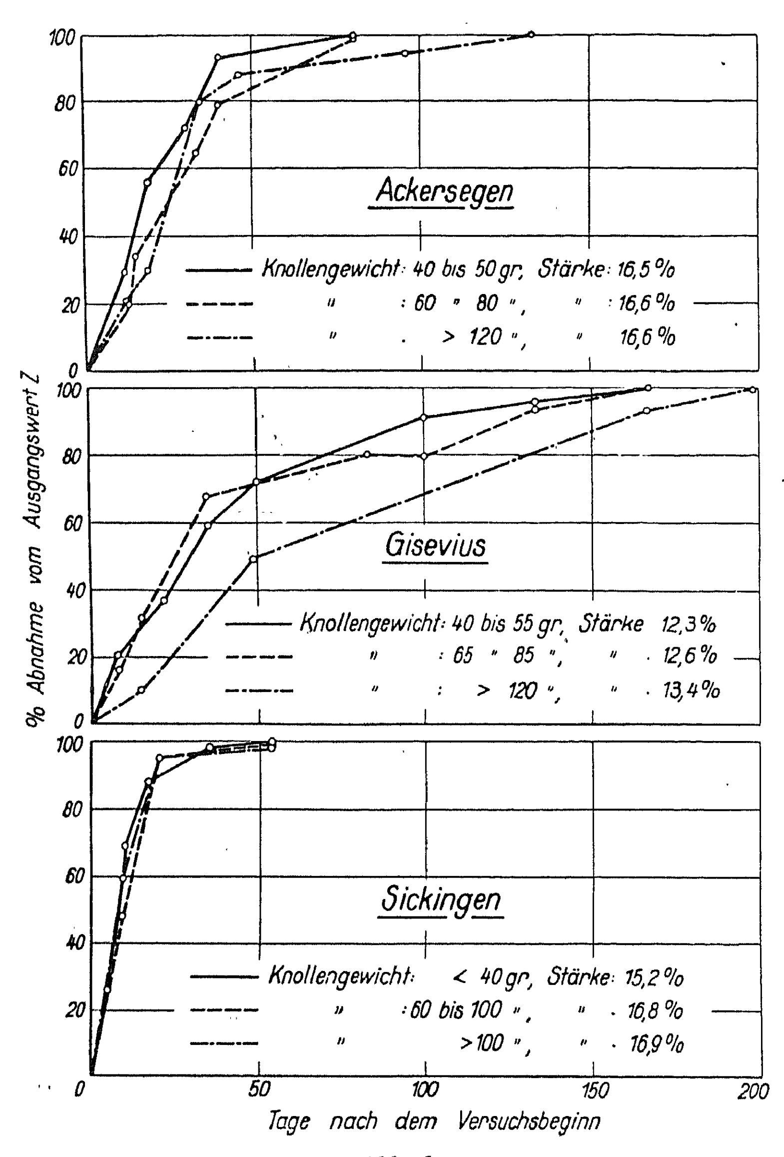
der nach der Ernte fast ausschließlich [illegible], daraus geschlossen, daß alle Wasserabgabe [illegible] Maßnahmen ein Abnehmen des Z bewirken müßten. In der Tat [illegible] hielt es sich so. So ist z. B. die in Abb. 5 dargestellte [illegible] schwach erwärmter Luft behandelt.

Während zuerst ein ziemlich hoher Zerkochungsgrad [illegible] beobachtet wurde, sank der Wert nach 57 h auf [illegible] auf 0. Alle (Anzahl 15) Versuche dieser Art [illegible] ergaben das überraschende Bild, daß nach einem [illegible] Gewichtsverlust von rund 10 %, Z = 0 wird, ohne [illegible] Sorte oder chemische Zusammensetzung.

Die Unabhängigkeit des Zerkochungsgrades vom Stärkegehalt wird an dem folgenden Beispiel besonders klar, in dem [illegible] Sorten hinsichtlich ihrer Verwendung sehr gut [illegible] sind: Ackersegen, Gisevius und Sickingen (Abb. 6).

Es sind die Abnahmen des Zerkochungsgrades in Abhängigkeit von der Lagerzeit dargestellt. Trotzdem Sickingen [illegible] aus höchsten Ausgangswert für Z hatte, er betrug 70 [illegible] satz zu 60 bei den beiden anderen Sorten, sank der Zerkochungsgrad bei Sickingen schon nach 50 Tagen auf 0. [illegible] stärkearme Knolle die Eigenschaft, zu platzen, [illegible] bewahren kann als eine stärkereiche, zeigt der Vergleich der Gisevius mit der Ackersegen. Bei Ackersegen ist der Zerkochungsgrad schon nach rund 100 Tagen 0 geworden, bei der [illegible] nach ungefähr 180 Tagen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Platzen von den von uns bestimmten chemischen Konstituenten unabhängig ist und eine zustandsbedingte Eigenschaft darstellt. Als Kriterium für diesen Zustand ist der durch das Zellwasser bedingte Spannungsdruck anzusehen. Mit der physiologisch bedingten Eigenschaft der Knolle, nach Maßgabe der Außenbedingungen Wasser abzugeben, verändert sich der Zerkochungsgrad. Die häufig beobachtete Tatsache, daß stärkereiche Knollen stärker platzen als stärkearme, erklärt sich von diesem Gesichtspunkt aus einfach. Die stärkearmen, wasserreichen Knollen [illegible] Reifezeit geben das Wasser sehr viel schneller ab als die [illegible] stärkereichen und damit wasserarmen Knollen. [illegible] lieren die frühen Sorten den Zerkochungsgrad [illegible] als die spätreifen. Hierbei ist es selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß spätreife, „hitzige" Sorten mit hohem Stärkegehalt, wie z. B. Sickingen, ihren Zerkochungsgrad sehr schnell verlieren. Daß hochturgescente Knollen nicht immer platzen



Ackersegen
Knollengewicht: 40 bis 50 gr, Stärke: 16,5 %
" : 60 " 80 ", " : 16,6 %
" : > 120 ", " 16,6 %
Gisevius
Knollengewicht: 40 bis 55 gr, Stärke 12,3 %
" : 65 " 85 ", " : 12,6 %
" : > 120 ", " : 13,4 %
Sickingen
Knollengewicht: < 40 gr, Stärke: 15,2 %
" : 60 bis 100 ", " : 16,8 %
" > 100 ", " : 16,9 %
% Abnahme vom Ausgangswert Z
Tage nach dem Versuchsbeginn
0
20
40
60
80
100
50
150
200

Abb. 6.

mag an den Elastizitätsverhältnissen der Zellwände liegen, die bei unserer Betrachtung unberücksichtigt blieben und die ja bekanntlich durch gewisse Einflüsse stark verändert werden können. So wissen wir z. B., daß das Chlorion im Gegensatz zum SO_4-Ion quellungsfördernd und damit auch wohl elastizitätserhöhend wirkt.

Der Zweck des Kochens ist das Garwerden der Knollen. Konsequenterweise mußte diese Erscheinung der Gegenstand

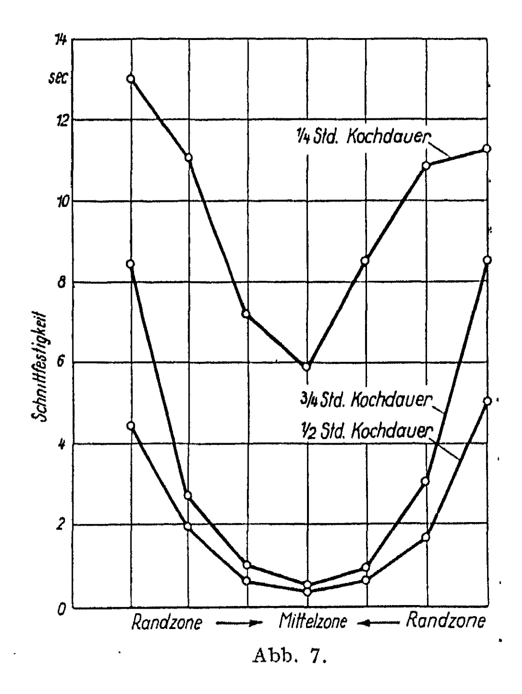


Abb. 7.

weiterer Untersuchungen sein. In welcher Richtung die Resultate zu erwarten waren, zeigten uns Messungen mit der Schnittfestigkeitsapparatur. Mit zunehmender Kochzeit tritt eine Auflockerung des Stärkezellkomplexes ein, der bei überoptimaler Kochzeit wieder fest wird. Abb. 7.

Besonders in den Randzonen ist die Verfestigung nach langen Kochzeiten bedeutend. Weitere Messungen konnten mit unserer Apparatur nicht ausgeführt werden, weil die gemessenen Schnittfestigkeiten sehr häufig außerhalb der Meßmöglichkeiten lagen.

Der Befund des Wiederfestwerdens mit zunehmender Kochzeit führte zu der Annahme, daß hiermit Wassergehaltsschwankungen verbunden sind. Tatsächlich stellte sich heraus, daß sich bei derartigen Messungen im Prinzip das in Abb. 8 wiedergegebene Bild bietet.

Mit zunehmender Kochzeit werden steigende Mengen Wasser aufgenommen. Nach der Unterbrechung des Kochprozesses geben die Knollen Wasserdampf ab. Eine laufende Beobachtung der abgegebenen Wassermengen zeigt, daß ein Maximum der Wasserabgabe dem Punkt der höchsten Lockerung entspricht. Bei einer

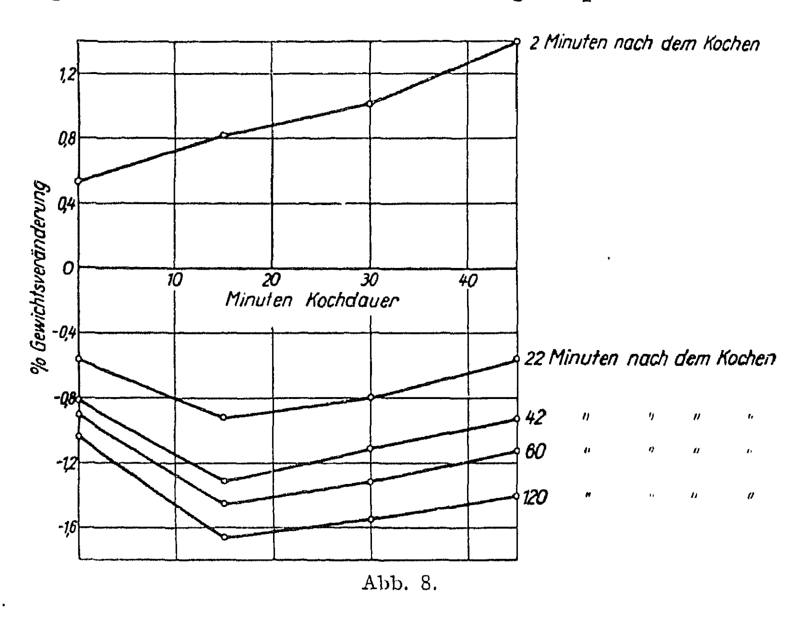


Abb. 8.

längeren Kochdauer verhindern offenbar die wieder fest gewordenen Stärkezellkomplexe der Randzone eine Wasserabgabe aus dem Innern.

Eine sehr empfindliche Reaktion für den Punkt optimalen Garseins vermittelt uns unsere Zunge. Es ist wohlgemerkt nicht der Geschmack, der zur Diskussion steht, sondern das Gefühl für den Zustand des Garseins, der sehr gut bestimmt werden kann.

Schließlich wurde noch durch eine dritte, objektive Methode die mit zunehmender Kochzeit auftretende Verfestigung gemessen, mit der „Nadelmethode“. Eine Nickelnadel fällt bei

konstanter Belastung aus einer gewissen Höhe auf den Querschnitt einer gekochten Knolle. Die Eindringungstiefe wird in Millimetern abgelesen. Diese, auf den ersten Blick etwas primitiv erscheinende Methode erhärtete die mit der Zungenprobe und dem Wasserabgebemessungen erhaltenen Resultate. In 36 Versuchen konnten wir eine gute bis sehr gute Übereinstimmung der Wasserabgabewerte, der Eindringungstiefe der Nickelnadel und der Zungenprobe konstatieren.

Aus diesen und aus Versuchen, die von anderer Seite über die kolloidchemischen Eigenschaften der Kartoffelstärke durchgeführt wurden, resultiert folgende Auffassung: Bei dem Vorgang der Stärkequellung während des Kochens muß man zwei Quellungsstadien unterscheiden. Es ist dieses zunächst die Phase der Durchquellung, ein Zustand, in dem das relativ hydrophobe Stärkekornäußere durch das hydrophile Innere gesprengt wird und ein blasenartiges Gebilde entsteht (*Wiegel*[3]). Bei weiterer Erhitzung wird die Verquellung erreicht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Blasengebilde zerfallen und der Dispersitätsgrad erhöht wird. Es entsteht ein gallertartiges Gebilde von durchscheinendem Aussehen. Bei zunehmender Kochzeit werden die in der Nähe des Gefäßbündelringes akkumulierten Stärkekörner das Stadium der Verquellung schon erreicht haben, also eine gallertartige Masse bilden mit erhöhter Festigkeit, während das Knolleninnere noch im Stadium der Durchquellung ist. Denn erst nach einer Kochdauer von 15—20 min hat das Knolleninnere die für die Einleitung der Quellung notwendige Temperatur von 50—60° erreicht. Wenn die Innentemperatur der Knolle ungefähr 97° betrug, wurden die Knollen als gar befunden. Das Stadium des Wiederfestwerdens der Stärkeschicht in der Nähe des Gefäßbündelringes kommt in der geminderten Wasserabgabe aus dem Innern, der geringeren Eindringungstiefe der Nickelnadel und in dem als „wäßrig" bezeichneten Urteil der Zunge in eindeutiger Weise zum Ausdruck.

Die bei den Schnittfestigkeitsversuchen und den Versuchen zur Erfassung des Garwerdens hervorgetretene Differenzierung der konzentrischen Gewebeteile führte nun dazu, die Verteilung der Konstituenten innerhalb der Knolle in quantitativer Weise zu bestimmen. Aus der Art der Verteilung sollten möglicherweise Rückschlüsse auf die Tauglichkeit der Speisekartoffeln gezogen werden. 23 Sorten der Kartoffelsortenvorprüfung 1931, die an

---

[3]) *Wiegel*, Kolloid-Z. **62**, 310 [1933].

12 Stellen in Deutschland vergleichend angebaut und auf ihren Kochwert geprüft worden waren, wurden in 7 Schichten geteilt. Das Resultat der Untersuchungen ist in Abb. 9 im Durchschnitt dargestellt.

Die Werte für Trockensubstanz und Stärke steigen vom Rand ganz bedeutend an bis zur dritten Schicht, die einer Tiefe von 7—10 mm entspricht. Dann fallen die Werte zur Mitte wieder

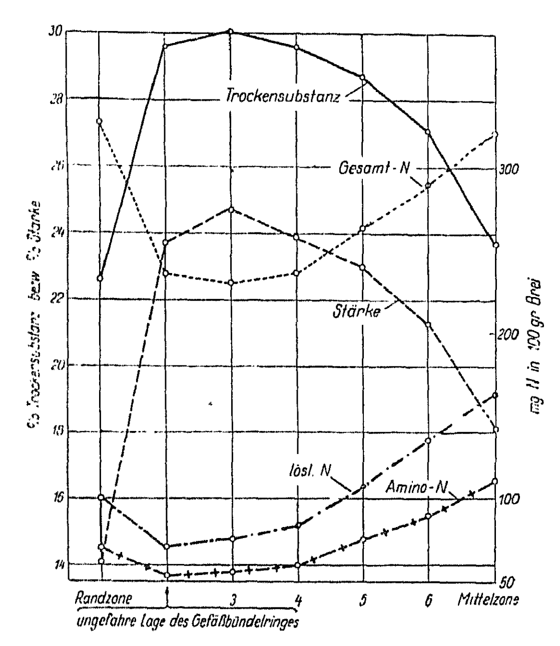


Abb. 9. Verteilung der Konstituenten: Trockensubstanz, Stärke, Gesamt-N, lösl. N und Amino-N in der Knolle. (Durchschnittswerte aus 23 Sorten.)

bedeutend mehr ab. Die Form der Trockensubstanz- und Stärkekurven bestätigt die vorhin angedeutete Korrelation zwischen Schnittfestigkeit und Stärkegehalt, denn die entsprechenden Kurven stimmen im Prinzip sehr gut überein. (Die Werte der äußersten Randzone müssen bei dem Vergleich zu den Schnittfestigkeitskurven außer Betracht gelassen werden, weil die Messungen direkt an der Schale nicht ausgeführt werden konnten.) Alle N-Formen haben das entgegengesetzte Bild. Man ist erstaunt

über die großen Differenzen im Aufbau der Knolle. Von 14% Stärke in der äußeren Schicht steigen die Werte auf 25% in der dritten! Diese Schicht stellt die bei den Versuchen zur Erfassung des Garwerdens in Erscheinung getretene Schicht erhöhter Festigkeit dar. Irgendwelche Beziehungen zwischen der Art der Konstituentenverteilung und der Tauglichkeit als Speisekartoffeln ergaben sich jedoch nicht.

Zum Schluß soll noch kurz auf eine Frage eingegangen werden, die im Zusammenhang mit der Düngung sehr oft der Gegenstand der Erörterungen gewesen ist. Es ist die Frage nach der Abhängigkeit des Geschmacks von der chemischen Zusammensetzung, die ihrerseits stark von der Düngung abhängt. Von 5 Sorten der vorher erwähnten 23, die von der Landesbauernschaft Ostpreußen im Geschmack extrem beurteilt worden waren, wurden eingehende Analysen angefertigt. Wir

Tabelle 3.

	wenig ———————→ viel Asche				
Rangordnung . . .	1	2	3	4	5
Sorte	Konsuragis	Berliner Markt	Industrie	Tafelsolta	Sandkrone
Geschmack:					
1. Salzkartoffel	1. fade	1. kräftig	1. gut	1. derb	1. muffig
2. Pellkartoffel	2. fade	2. kräftig	2. kräftig	2. sehr derb	2. derb

fanden, daß weder Trockensubstanz noch Stärke eine Beziehung zum Geschmack hatten. Beim Stickstoff zeigte sich, daß eine Zunahme im Gehalt im Sinne eines derben, kräftigen Geschmacks wirkte. Bei der Asche bedingte ein geringer Gehalt einen faden und ein hoher einen derben, kratzenden Geschmack.

Ein optimaler Aschengehalt ist offenbar die Voraussetzung für einen guten Geschmack. Der Hauptbestandteil der Asche ist das Kali, das zu etwa 60% darin enthalten ist. Alle Maßnahmen, die zu einem übermäßigen Eintritt des Kalis führen, also starke Düngung mit chlorhaltigen Salzen, müssen grundsätzlich den Geschmack verschlechtern. Ebenso wird ein zu niedriger Aschengehalt, der in der Praxis seltener zu beobachten ist und beispielsweise durch Anbau auf schweren Böden verursacht sein kann, einen schlechten, einen zu faden Geschmack bedingen. Eine übernormale N-Aufnahme wird weit häufiger eintreten und grundsätzlich auch den Geschmack verschlechtern. Bekanntlich

kann die Aufnahme des N durch Kali kompensiert werden, so daß alle Düngerkombinationen, die ein ungefähres N-K-Verhältnis von 1 : 2,5 haben, die Gefahr der Geschmacksverschlechterung ausschalten. Bei einem relativen Stickstoffüberschuß kann eine Beeinträchtigung auftreten, die auch für den hauptsächlichsten Dünger der Kartoffel, den Stallmist, nicht ausgeschlossen ist, in dem das Gleichgewicht zugunsten des Stickstoffs verschoben ist. Tatsächlich wurden derartige Beobachtungen gemacht, wonach reine Stallmistdüngung schlechter schmeckende Knollen gegeben hat (siehe *Rathsack* a. a. O. S. 125) als eine kombinierte Stallmist-Mineral-Düngung.